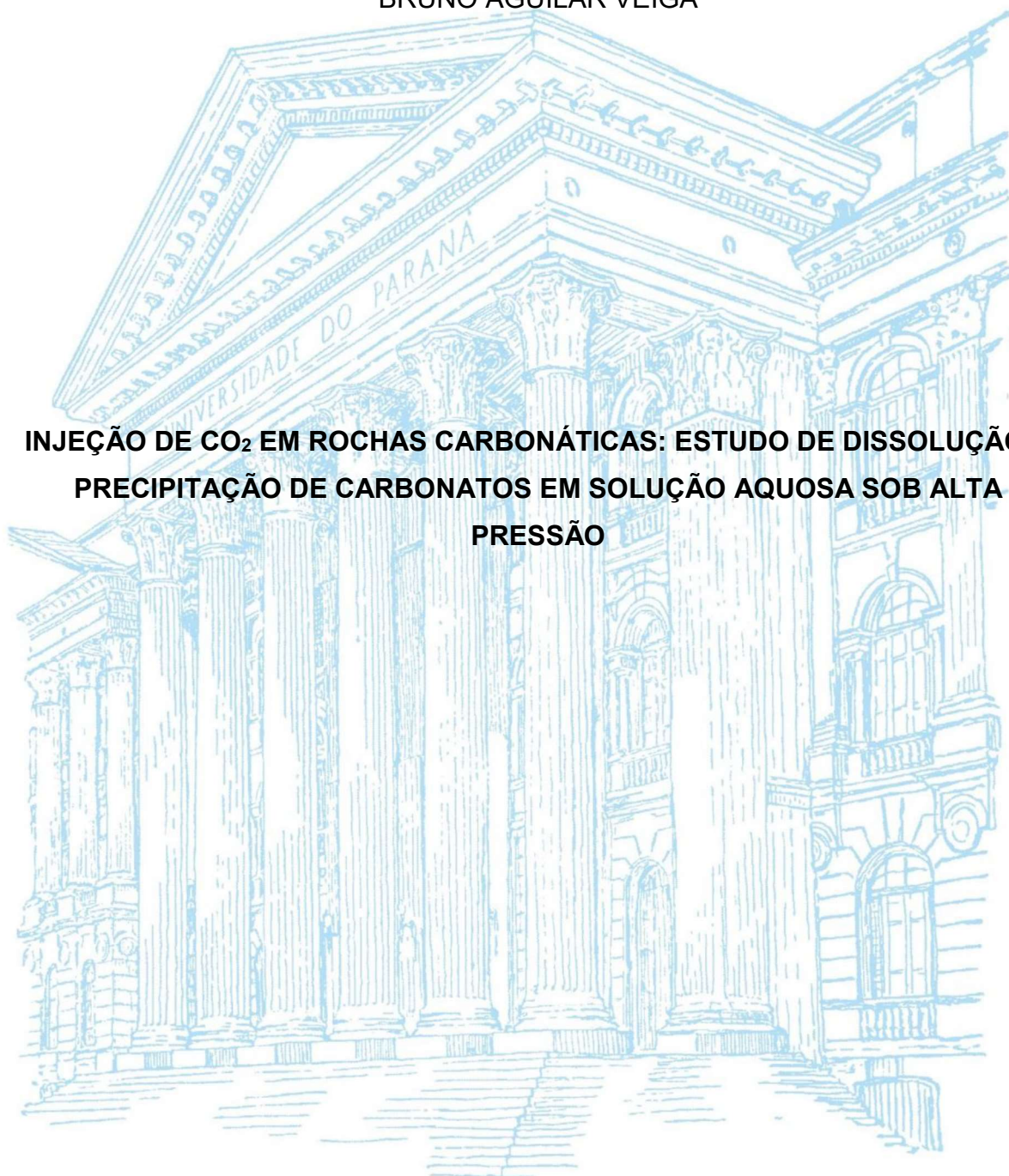


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO AGUILAR VEIGA

**INJEÇÃO DE CO₂ EM ROCHAS CARBONÁTICAS: ESTUDO DE DISSOLUÇÃO E
PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM SOLUÇÃO AQUOSA SOB ALTA
PRESSÃO**



CURITIBA

2017

BRUNO AGUILAR VEIGA

**INJEÇÃO DE CO₂ EM ROCHAS CARBONÁTICAS: ESTUDO DE DISSOLUÇÃO E
PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM SOLUÇÃO AQUOSA SOB ALTA
PRESSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Coorientadores: Prof. Dr. David Alexander Mitchell

Prof.^a Dr.^a Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger

CURITIBA

2017

V426i

Veiga, Bruno Aguilar

Injeção de CO₂ em rochas carbonáticas: estudo de dissolução e precipitação de carbonatos em solução aquosa sob alta pressão / Bruno Aguilar Veiga. – Curitiba, 2017.
100 f. : il. color. ; 30 cm.

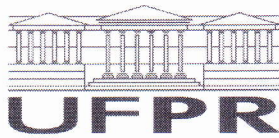
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Coorientadores: David Alexander Mitchell, Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger.

1. Rochas carbonáticas. 2. Dióxido de carbono. 3. Solução salina. 4. Água carbonatada.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Luz Jr, Luiz Fernando de Lima. III. Mitchell, David Alexander. IV. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. V. Título.

CDD: 660



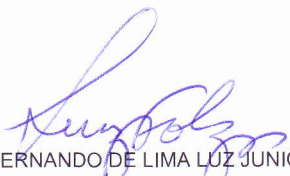
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **BRUNO AGUILAR VEIGA** intitulada: **INJEÇÃO DE CO₂ EM ROCHAS CARBONÁTICAS: ESTUDOS DE DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM SOLUÇÃO AQUOSA SOB ALTA PRESSÃO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

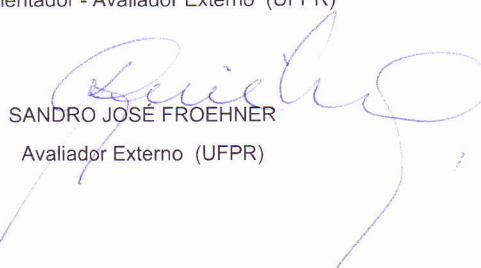
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2017.


LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARCELO KAMINSKI LENZI
Avaliador Interno (UFPR)


ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER
Co-orientador - Avaliador Externo (UFPR)


SANDRO JOSÉ FROEHNER
Avaliador Externo (UFPR)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação como ser humano. Sou resultado de todas as decisões que tomei, essas decisões são consequência do que aprendi com todas as pessoas que cruzaram minha vida. Porém, devo destacar algumas a quem dedico esse trabalho nominalmente.

Dedico esse trabalho aos meus pais:

- Minha mãe Berenice, que sempre está ao meu lado, indispensável em meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico.
- Meu pai Roberto, um exemplo que busco seguir e honrar, sempre me apoiando nas minhas decisões.

Aos meus familiares:

- Minha esposa Angelica, minha maior incentivadora e companheira em todos os momentos.
- Meu irmão Gustavo, meu primeiro grande amigo.
- Meus avós Clóris e Estanislau, ainda presentes na minha caminhada, Enis e Wilson, em memória.

AGRADECIMENTOS

Esse documento é resultado da união dos esforços de muitos colegas, amigos e professores. Dessa forma agradeço todos que me auxiliaram, independentemente do tamanho da contribuição. Porém, faz-se necessário destacar o professor doutor David Alexander Mitchell por ter oferecido a oportunidade de me vincular ao projeto do meu orientador professor doutor Luiz Fernando de Lima Luz Jr., a quem agradeço junto de toda a equipe do LES. Também agradeço à minha coorientadora professora doutora Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger e toda a Equipe do LAMIR, professor doutor Carlos Itsuo Yamamoto e toda a equipe do LACAUTets, professor doutor Marcos Lúcio Corazza e todos os colegas do LACTA.

Agradeço à toda a sociedade brasileira que através de suas agências, como a CAPES, incentivam a pesquisa no Brasil, as bolsas de estudos fornecidas pela instituição possibilitam o caminho da pós-graduação a mim e a grande maioria dos estudantes do nosso país. Também devo citar o CNPQ que financiou o projeto de pesquisa.

Agradeço ao PPGEQ da UFPR pela oportunidade e o suporte durante todo o mestrado.

“A ciência, como um todo, não é nada mais do que um refinamento do pensar diário. ”

Albert Einstein

RESUMO

As técnicas de Recuperação Avançada de Petróleo, do inglês EOR (*Enhanced Oil Recovery*), e captura e armazenamento de CO₂, CCS (*Carbon Capture and Storage*) consistem respectivamente na injeção alternada de CO₂ e água do mar em reservatórios para pressurização e aumento de produção, e ainda possibilitando o armazenamento de CO₂ em rochas carbonáticas na presença ou não de água. Em ambas as situações as pressões são elevadas e conduzem à reações entre a rocha e o fluido injetado. Considerando que a formação do pré-sal brasileiro é composta principalmente por rochas carbonáticas, assim como a maior parte dos reservatórios de petróleo, o estudo das reações envolvendo água, CO₂ e rochas carbonáticas torna-se relevante. O acompanhamento das reações de precipitação e dissolução da rocha carbonática quanto à morfologia e porosidade foi realizado via microtomografia de raio-X. O meio aquoso foi analisado quanto ao pH, condutividade e concentração dos íons via ICP, em amostras pré e pós reação com e sem agitação mecânica. Observou-se aumento de porosidade de até 10,26% na rocha, devido à dissolução parcial da mesma e posterior precipitação de CaCO₃ em poros menores. Em todas as amostras a massa final foi inferior a inicial. Já nos experimentos com agitação ocorreu a redução de conectividade e porosidade aberta. Estes resultados, podem contribuir para o melhor entendimento da alteração da estrutura da rocha, bem como a sua interferência na vida útil do reservatório e na permeabilidade da rocha, fatores predominantes para extração do óleo e segurança no armazenamento de CO₂.

Palavras chaves: Rochas carbonáticas. CO₂ supercrítico. Injeção de CO₂. Microtomografia. Porosidade. Dióxido de carbono. Solução salina. Água carbonatada. Alta pressão.

ABSTRACT

The Enhanced Oil Recovery (EOR) and Carbon Capture and Storage (CCS) technologies, respectively, consist in carbon dioxide and seawater alternating injection in oil reservoirs to increase pressure, which lead to a production increase and CO₂ storage in carbonate rocks with or without water presence. For both situations, the high pressure induces reactions between the rock and the injection fluid. Considering that, Brazilian Pre-salt layer is mainly composed of carbonate rocks, similarly the most of oil reservoirs around the globe, the study of reactions involving CO₂, water and carbonate rocks are very relevant. The precipitation and dissolution reactions are monitored by the variation of morphological properties like porosity and Euler number, these analyses are performed by X-Ray Micro tomography. Regarding the liquid phase measurements of pH, conductivity and ions concentration via ICP were compared using before and after reaction samples without perturbation and under mechanical agitation. There was an increase in the rock porosity of up to 10.26%. This change in porosity occurs by its own partial dissolution and posterior precipitation of calcium carbonate in microporous. Mass reduction occurred in all rock samples. While in the experiments with agitation occurred the reduction of connectivity and open porosity. These results may contribute to a better understanding of the change in the rock structure and how this interferes in the reservoir life cycle and the rock permeability, predominant factors for safe oil exploration in the field. The results obtained in this work can contribute to new research areas, besides enabling adjusting of preexisting models and helping to create new ones.

Key words: Carbonate rocks. Supercritical CO₂. CO₂ injection. Micro tomography. Rock morphology. Oil reservoir. Enhanced recovery. Dissolution and precipitation. Calcite dolomite. Carbon dioxide. Brine. Carbonated water. High pressure.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - IMAGEM EM 3D DO CALCÁRIO.....	22
FIGURA 2 - MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE CO ₂	24
FIGURA 3 - RESERVATÓRIO DO PRÉ-SAL NO LITORAL BRASILEIRO.....	25
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS SIMERSAN, ÇINKAYA E FABER PERFURADOS EM PEDREIRAS ATIVAS DE TRAVERTINOS PRÓXIMAS DA CIDADE DE DENIZLI. NORTE PARA O TOPO DA FIGURA	31
FIGURA 6 - ROCHA CARBONÁTICA PAMUKKALE	32
FIGURA 7 - QUIMIOESTRATIGRAFIA DO TESTEMUNHO ÇINKAYA. PERFIL ESTRATIGRÁFICO DO POÇO ÇINKAYA, COM A CORRELAÇÃO COM OS RESULTADOS MINERALÓGICOS OBTIDOS POR DRX..	33
FIGURA 8 - MICROTOMOGRAMA UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS IMAGENS DESSE TRABALHO. MARCA SKYSCAN MODELO 1172	34
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ETAPA EXPERIMENTAL	37
FIGURA 10 - BOMBA SERINGA UTILIZADA PARA INJEÇÃO DO CO ₂ E VASO DO REATOR PARR	38
FIGURA 11 - SUPORTE DE AMOSTRA, HASTE DO SISTEMA DE AGITAÇÃO E VASO DE PRESSÃO DO REATOR.....	39
FIGURA 12 - SUPORTE DE AMOSTRA COM ROCHA E SUPORTE SENDO POSICIONADO NO VASO DE PRESSÃO	40
FIGURA 13 - ETAPAS DA ANÁLISE DE IMAGENS: A) TOMOGRAFIA SEM TRATAMENTO. B) FATIA TOMOGRÁFICA. C) FATIA BINARIZADA. D) REGIÃO DE INTERESSE (ROI).	43
FIGURA 14 - METODOLOGIA DE CONTAGEM MIL	46
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DA ANISOTROPIA EM TRÊS DIMENSÕES	47
FIGURA 16 - DIAGRAMA DE DIFERENTES ESPÉCIES DE CARBONATOS EM FUNÇÃO DO PH.....	50
FIGURA 17 - DIAGRAMA PRESSÃO X VOLUME.....	51
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA AO FIM DOS EXPERIMENTOS...	56

FIGURA 19 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 1A: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA)	59
FIGURA 20 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 1B: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA)	60
FIGURA 21 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 2A: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA)	62
FIGURA 22 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 2B: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA)	63
FIGURA 23 - EVOLUÇÃO DO VOLUME DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO	66
FIGURA 24 - POROSIDADE GLOBAL DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO	66
FIGURA 25 - POROSIDADE FECHADA DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO	67
FIGURA 26 - POROSIDADE ABERTA DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO	68
FIGURA 27 - SOBREPOSIÇÃO DAS TRÊS POROSIDADES (GLOBAL, ABERTA E FECHADA) DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. POROSIDADE FECHADA NA ESCALA DO EIXO SECUNDÁRIO	68
FIGURA 28 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO A1. A) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. B) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. C) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA	73
FIGURA 29 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO A2. A) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. B) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. C) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA	77

FIGURA 30 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO S1. A) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. B) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. C) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA.....	81
FIGURA 31 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO S2. A) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. B) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. C) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA.....	84
FIGURA 32 - DIAGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO REATOR CONTÍNUO.....	96
FIGURA 33 - DESENHO MECÂNICO DO CORPO DO REATOR E CORTE LOGITUDINAL DO PORTA AMOSTRA.....	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS ARTIGOS SOBRE INJEÇÃO DE CO ₂ EM ROCHAS CARBONÁTICAS.....	27
TABELA 2 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM ÁGUA DEIONIZADA	53
TABELA 3 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM ÁGUA DEIONIZADA SEM ADIÇÃO DE AMOSTRA ROCHOSA	54
TABELA 4 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM SOLUÇÃO SALINA NA FASE AQUOSA	55
TABELA 5 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM SOLUÇÃO SALINA NA FASE AQUOSA SEM ADIÇÃO DE AMOSTRA ROCHOSA	56
TABELA 6 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS PRIMEIRA REAÇÃO, ENSAIO 1A.....	59
TABELA 7 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS TERCEIRA REAÇÃO, ENSAIO 1B	60
TABELA 8 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS A SEGUNDA REAÇÃO, ENSAIO 2A	62
TABELA 9 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS A QUARTA REAÇÃO, ENSAIO 2B	63
TABELA 10 - RESUMO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS) APRESENTADOS NA FORMA DE VARIAÇÃO ABSOLUTA DE CADA PROPRIEDADE ANALISADA.....	65
TABELA 11 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM BAIXA PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA	70

TABELA 12 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM BAIXA PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA SEM AMOSTRA ROCHOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA	71
TABELA 13 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA	72
TABELA 14 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA TODA A ROCHA.....	74
TABELA 15 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA	75
TABELA 16 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA	76
TABELA 17 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA TODA A ROCHA.....	77
TABELA 18 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA	78
TABELA 19 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA	79
TABELA 20 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA TODA A ROCHA.....	81
TABELA 21 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA	82
TABELA 22 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA	83
TABELA 23 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA TODA A ROCHA.....	84
TABELA 24 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA	85
TABELA 25 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA	86
TABELA 26 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO DE COMPRESSÃO EM CO ₂	87

LISTA DE ABREVIATURAS

CSS – *Carbon capture and storage*, captura e armazenamento de dióxido de carbono, CO₂

CEP – Característica de Euler-Poincaré, número de Euler

CT – Tomografia computadorizada

DRX – Difractometria de raio-X

EOR – *Enhanced oil recovery*, recuperação avançada de petróleo.

GA – Grau de anisotropia

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

LACTA – Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada

LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas

MCT – Microtomografia computadorizada de raio-X

MIL – *Mean intercept length*, medida do comprimento da interseção média de duas estruturas sólidas

pH – Potencial Hidrogeniônico

QXRD – Difração de raio-x quantitativa

ROI – Região de interesse

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SI – Sistema internacional de unidades

VOI – Volume de interesse

XRD – Difração de raio-X

XRF – Fluorescência de raio-X

LISTA DE SÍMBOLOS

[] – Concentração mássica, em mg/l

μ – Viscosidade, em m^2/s

$a(\)$ – Atividade de um elemento

$\gamma_m(\)$ – Coeficiente de atividade de um elemento

B – *Bridge*, ramificações de estrutura sólida

C – Conectividade

H – *Holes*, cavidades em estrutura sólida

I – Eventos ilha, encontrados em imagens de MCT

N – Número de conexões de uma ROI

P_c – Pressão crítica de um composto, em Pa

T_c – Temperatura crítica de um composto, em K

x, y, z – Coordenadas cartesianas

α – Ângulo de Bragg

ΔP – Perda de carga

θ – Ângulo da grade utilizada para a contagem de MIL

λ – Comprimento de onda, em m

ϕ – Porosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	17
1.2. OBJETIVO GERAL	19
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1. ROCHAS CARBONÁTICAS.....	20
2.1.1. Mecanismos de formação.....	20
2.1.2. Reações de dissolução e precipitação	21
2.2. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO ₂ (CCS).....	22
2.2.1. A tecnologia de CCS e a exploração da camada Pré-sal.....	25
2.3. INJEÇÃO DE CO ₂	26
2.4. CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES	29
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1. CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA ROCHA	31
3.2. PROCEDIMENTOS PRÉ-EXPERIMENTAIS	35
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.3.1. Ensaios sem agitação:.....	36
3.3.2. Ensaios com agitação:.....	39
3.4. ESTRATÉGIA DE ANÁLISE	41
3.4.1. Análise do meio reacional.....	41
3.4.2. Análise da rocha	41
3.4.3. Tratamento dos dados.....	42
3.5. CONCEITOS GERAIS	44
3.5.1. Porosidade	44
3.5.2. Permeabilidade.....	44
3.5.6. pH.....	49
3.5.7. Fluídos supercríticos.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. ENSAIOS SEM AGITAÇÃO	52
4.1.1. Análises químicas.....	52
4.1.2. Análises físicas da rocha	57

4.2. ENSAIOS COM AGITAÇÃO MECÂNICA.....	69
4.2.1. Análises químicas.....	69
4.2.2. Análises físicas das rochas	72
5. CONCLUSÕES	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
7. REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Com o grande incremento populacional nas últimas décadas e avanço lento no desenvolvimento de combustíveis alternativos e renováveis, o consumo per capita de petróleo pouco se alterou, levando a um aumento contínuo na demanda de combustível fóssil (BP 2016). Dessa forma, as companhias petroleiras passaram a investir em técnicas que visam aumentar a produção dos reservatórios já em exploração.

Os reservatórios carbonáticos representam aproximadamente 60% das reservas remanescentes de petróleo no mundo. Sendo a maior reserva de petróleo do Brasil, o pré-sal, composta por rochas carbonáticas (ESTRELLA, 2011). A recuperação de hidrocarbonetos em reservatórios carbonáticos é normalmente pequena, e mais de 80% do óleo é frequentemente deixado para trás (BEYDOUN, 1998). Uma estratégia para aumentar a recuperação do óleo é a aplicação da Enhanced Oil Recovery (EOR), em português, recuperação avançada de petróleo. Essa técnica consiste em injeção alternada de CO₂ e água do mar em reservatórios, visando pressurização dos reservatórios em exploração e consequente aumento da produção (OTT et al. 2012). Através da EOR, a recuperação de petróleo pode chegar a 40% do óleo residual, retido nos poros, com a injeção de CO₂ (BLUNT et al. 1993).

Os reservatórios com formações rochosas carbonáticas têm comprovada capacidade de armazenamento de CO₂, devido à composição química e porosidade característica, processo esse conhecido como Captura e Armazenamento de CO₂ (CCS), que pode ocorrer na presença ou não de água. Nestes reservatórios, a injeção de CO₂ acidifica as soluções salinas presentes e dependendo da composição do meio, pode provocar processos de dissolução, precipitação ou recristalização de minerais. Essas reações modificam a porosidade e a estrutura da rocha carbonática (SMITH et al. 2013). Em alguns casos, estes fenômenos podem levar à formação de caminhos preferenciais e modificar fortemente o escoamento, influenciando na injeção e capacidade armazenamento de CO₂ destes reservatórios (JUANES e CLASS 2013).

A dissolução do CO₂ em meio aquoso conduz a formação de ácido carbônico. A presença deste ácido pode resultar em dissolução da rocha, induzindo a um

aumento da permeabilidade do reservatório. Dessa forma contribuindo para a liberação do óleo retido em poros fechados e aumentando a capacidade de armazenamento do CO₂, quando a injeção visa a CCS. No entanto podem ocorrer problemas geomecânicos graves, como danos a integridade dos poços. Por outro lado, a precipitação dos íons cálcio e bicarbonato, que são formados durante o processo de injeção de soluções ácidas no reservatório, podem levar ao fechamento de parte dos poros. Isso compromete a permeabilidade, da rocha, em certas regiões. Estes fenômenos ainda não são bem compreendidos e são de difícil previsão (GEIGER et al. 2004).

No processo de extração de petróleo, uma grande quantidade de CO₂ é produzida, pois o óleo cru retirado do reservatório apresenta uma grande quantidade desse gás diluída em seu seio. Assim sendo, a reinjeção do dióxido de carbono para pressurização dos reservatórios pode se tornar um processo viável, principalmente, por trazer ganhos à produção e mitigar um passivo ambiental simultaneamente.

Percebe-se então a necessidade do desenvolvimento de metodologias que forneçam um melhor entendimento dos fenômenos físico-químicos envolvidos em processos de EOR e CCS. Estes estudos podem ser realizados em escala de laboratório, como testes de injeção em plugues¹. Métodos matemáticos preditivos, como a simulação numérica através de softwares podem ser úteis, se capazes de capturar os diferentes padrões de dissolução observados durante a injeção de soluções aquosas com CO₂ dissolvido. Assim, podem ser calculadas as condições operacionais em que há um ganho na permeabilidade e na capacidade de injeção em reservatórios.

A motivação e relevância desse trabalho é mapear as alterações físicas causadas às rochas pelas reações envolvendo solução salina de baixa e alta concentração iônica na presença de CO₂. Também pode-se avaliar a precipitação de carbonatos por variação de pressão. Processos que podem contribuir fortemente para alteração das características físicas da rocha, tais como porosidade, permeabilidade e resistência mecânica. Essas informações são indispensáveis para criação de modelos matemáticos.

¹ Pequenas amostras confeccionadas a partir de testemunhos de reservatório onde são realizados testes de injeção (DIÓGENES, 2009)

1.2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo experimental das variações de porosidade de rochas carbonáticas devido a interação com soluções salinas, de alta e baixa concentração iônicas, carbonatadas em diferentes faixas de pressão.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudo da influência da concentração iônica do meio reacional no processo de dissolução da rocha.
- II. Avaliação do efeito da variação de pressão do meio nos processos de precipitação e dissolução.
- III. Caracterização do impacto da agitação mecânica ao meio nas reações de dissolução e precipitação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O estudo da injeção de CO₂ em rochas cresce constantemente desde 2000. Muitos trabalhos são focados apenas na acidificação da rocha e sua dissolução devido a contato direto, sem considerar gradientes de pressão e de velocidade. Esse tipo de abordagem, impossibilita a observação da precipitação dos carbonatos devido à perda de pressão no escoamento ao longo do leito rochoso.

A precipitação de carbonatos de magnésio e cálcio ocorrerá se o limite de solubilidade for atingido. Isso pode ocorrer por dois motivos principais, o aumento da concentração dos íons ou uma grande redução de pressão no meio reacional, conduzindo a uma modificações nos valores de pH na solução (ANDREANI et al. 2009). Nesse ponto, torna-se necessário o estudo dos processos de formação das rochas carbonáticas e das reações envolvidas, assim, facilitando a compreensão dos fenômenos citados.

2.1. ROCHAS CARBONÁTICAS

É denominado como reservatório a rocha com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo. A maior parte das reservas conhecidas encontra-se em arenitos e rochas carbonáticas, embora acumulações de petróleo também ocorram em folhelhos, conglomerados ou mesmo em rochas ígneas e metamórficas (TECHNOLOGY, 2012).

As rochas carbonáticas são formações geológicas compostas por rochas sedimentares com composição predominante de carbonatos e como principais minerais a calcita e dolomita. A calcita e a dolomita são formadas por carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato de magnésio (MgCO₃) respectivamente.

2.1.1. Mecanismos de formação

As rochas carbonáticas são formadas por processos de precipitação e deposição de carbonatos. Múltiplos fatores podem ser responsáveis pela precipitação desses carbonatos, entretanto, dois são indispensáveis o pH em faixa alcalina e a

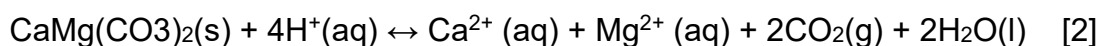
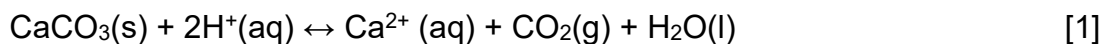
concentração do meio em níveis iguais ou superiores ao limite de saturação. Essas condições podem ser atingidas de maneira inorgânica ou abiótica, ou seja, sem influência de seres vivos ou devido a influência biológica (DUPRAZ et al. 2009).

Porém, independentemente dos fatores responsáveis pelo processo de formação da rocha, esse segue reações de formação bastante simples. Que serão abordadas no decorrer deste documento.

2.1.2. Reações de dissolução e precipitação

Quando em contato com a água do mar, presente internamente no reservatório, o CO₂ forma uma solução extremamente reativa que causa a precipitação e a dissolução de algumas porções da rocha. As consequências das reações de precipitação e dissolução são alterações da porosidade e permeabilidade da rocha que, por sua vez, alteram o perfil de escoamento do fluido (MACHADO, 2015).

Devido às reações químicas de precipitação e dissolução, equacionadas abaixo, frentes de dissolução desiguais são evidenciadas em rochas com predominância de calcita. Conduzindo assim a formação de caminhos preferenciais (*wormholes*) sob fluxos laminares de solução salina de água e CO₂. Em contraste, rochas com predominância de dolomita apresentam dissolução mais uniforme, tendendo a dissolução por face (SMITH et al. 2013). Abaixo, apresentam-se as reações envolvidas nesses processos:



Sendo a Equação 1 válida para a dissolução (reação direta) ou precipitação (reação inversa) da calcita e a Equação 2 para a dolomita segue o mesmo padrão.

Na exploração de petróleo, a formação de *wormholes* (caminhos preferenciais) aumenta consideravelmente a permeabilidade do reservatório, facilitando o escoamento de petróleo. A FIGURA 1 mostra o corte transversal após o experimento da injeção de CO₂ no calcário, destacado na cor vermelha.

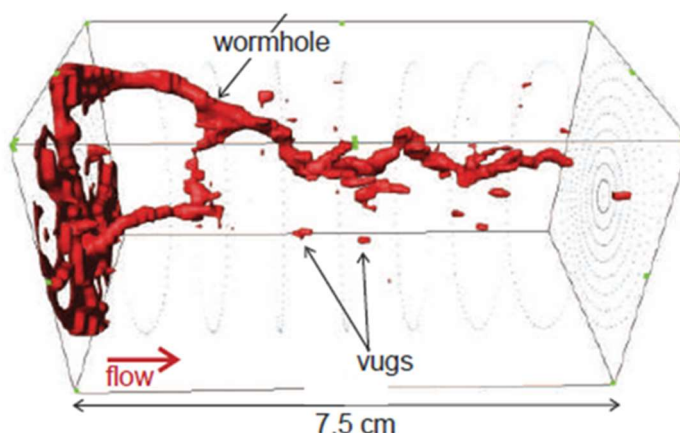


FIGURA 1 - IMAGEM EM 3D DO CALCÁRIO. FONTE: MODIFICADA DE OTT et al. (2012).

O padrão observado na FIGURA 1, mostra que várias conexões transversais em *wormholes* são formadas na entrada. Dois caminhos preferenciais principais desenvolvem-se na amostra, conectando-se a certa distância para formar apenas um. Neste experimento, a permeabilidade absoluta aumentou e a concentração de Ca^{2+} diminuiu. Isso significa que houve uma transição de simples escoamento de fluido para sistema com reação química (OTT et al. 2012).

2.2. ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO_2 (CCS)

Nos últimos dois séculos, a concentração de CO_2 na atmosfera teve um aumento de 35%, isso devido a emissões antropogênicas. Estas emissões tendem a chegar à 84×10^9 toneladas de CO_2 por ano até 2050 mantida a taxa de crescimento. Em nível global a maior parte do CO_2 emitido é proveniente da queima de combustíveis fósseis, cerca de 70% (BARKER, 2007 ; HOLLOWAY, 2005).

No cenário brasileiro, atualmente cerca de 75% das emissões de CO_2 são provenientes do desmatamento de florestas. No entanto esta proporção tende a ser alterada, com um aumento do consumo de combustíveis fósseis para os próximos anos, especialmente devido à exploração das reservas de petróleo do Pré-Sal (GONZÁLEZ-NICOLÁS et al. 2011 e ROCKETT et al. 2011).

Diante desta perspectiva, diversos órgãos mundiais têm estudado medidas para conter essa taxa crescente de emissões. Um relatório de 2005 do Painel

Intergovernmental de Mudanças Climáticas – IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) – apresenta três principais medidas:

- I. O aumento de eficiência energética, isto é, redução na produção de CO₂ nos processos de geração de energia;
- II. O uso de fontes de energia não emissoras, como a energia nuclear, ou renováveis;
- III. E o Armazenamento Geológico de CO₂ ou CCS (RUBIN et al. 2005).

A tecnologia de CCS consiste em armazenar o CO₂, proveniente de fontes estacionárias de geração de energia ou industriais, em reservatórios geológicos por longos períodos. Os sistemas com melhor capacidade de armazenamento são os aquíferos salinos profundos, reservatórios de petróleo e gás, tanto em operações *onshore* como *offshore*, e camadas de carvão como demonstrados na FIGURA 2. Desta forma, o CO₂ é aprisionado nos espaços intergranulares do meio poroso, ou seja, nos poros da rocha reservatório. (HOLLOWAY 2005 e RUBIN et al. (2005).

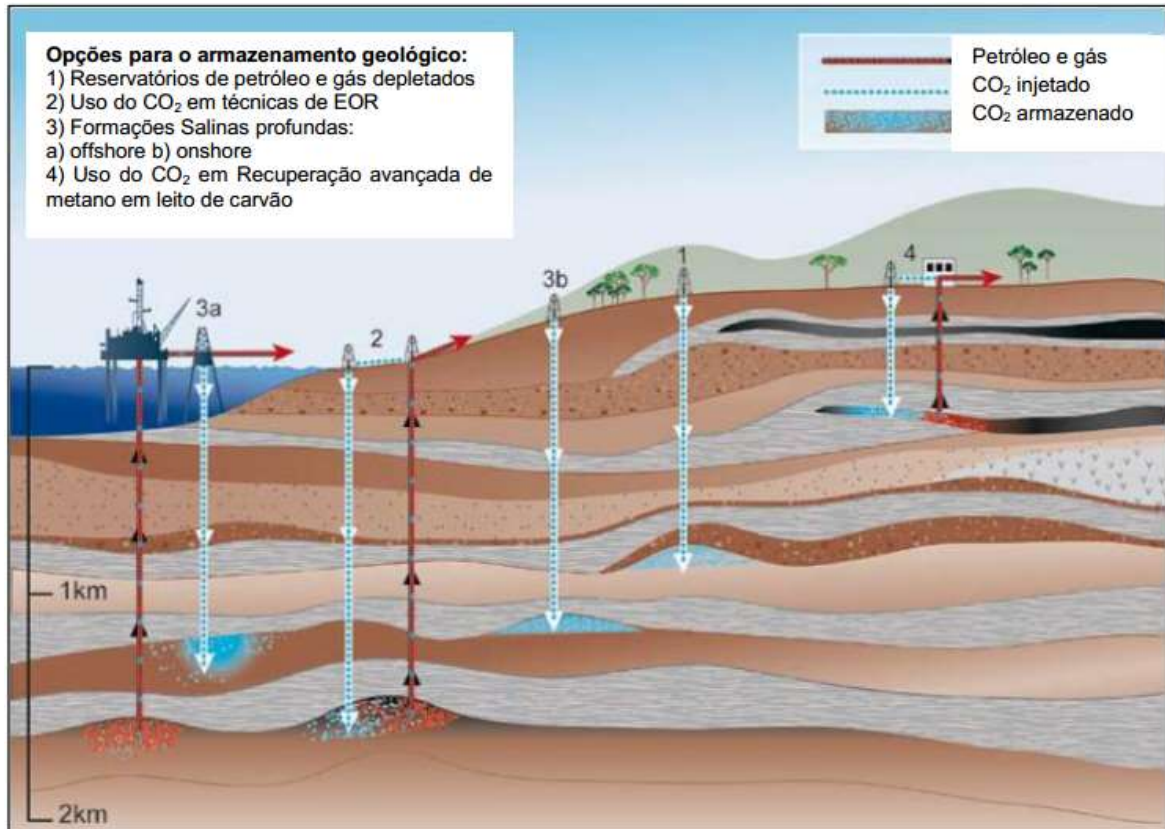


FIGURA 2 - MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂. FONTE: Modificada de RUBIN et al. (2005)

Os reservatórios de petróleo e gás apresentam características que os tornam um dos mais favoráveis ao armazenamento de CO₂. Primeiramente, apresentam uma comprovada integridade de armazenamento, uma vez que permitem aprisionar petróleo e gás por longos períodos, incluindo o CO₂ (HOLLOWAY, 2005).

Outra vantagem para aplicação da tecnologia de CCS em reservatórios de petróleo e gás é que essas reservas já foram amplamente estudadas pela indústria deste setor, sendo possível aproveitar muitas das técnicas desenvolvidas para exploração e produção de petróleo e gás destas reservas (JIANG, 2011).

Por fim, a injeção de CO₂ em reservatórios em fim de vida útil pode contribuir para mobilidade do óleo residual e incrementar a produção. Esta medida já é praticada pela indústria de petróleo e gás, e faz parte da tecnologia de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR). Segundo Blunt et al. (1993), a injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo pode recuperar até 40% do óleo residual deixado após técnicas de recuperação primária e secundária.

2.2.1. A tecnologia de CCS e a exploração da camada Pré-sal

Os campos do Pré-sal são um extenso reservatório carbonático de petróleo e gás natural sobreposto por uma extensa camada de sal na Bacia de Santos, como pode ser visto na FIGURA 3. Estes reservatórios alcançam em algumas áreas uma espessura de até 2 km de vedação perfeita. Estes campos estão localizados a 290 km da costa do Rio de Janeiro com uma profundidade abaixo do nível do mar de 5 a 7 km e uma lâmina de água que pode chegar até 2 km (FORMIGLI et al. 2009).

Para garantir a eficiência na aplicação da tecnologia de CCS, foi criado em 2009 o programa tecnológico PRO-CO₂, que visa tratar exclusivamente questões do CO₂ relacionado aos campos do Pré-sal e trazer soluções em um curto espaço de tempo, através de iniciativas de incentivo a pesquisa e monitoramento (MELO et al. 2011).

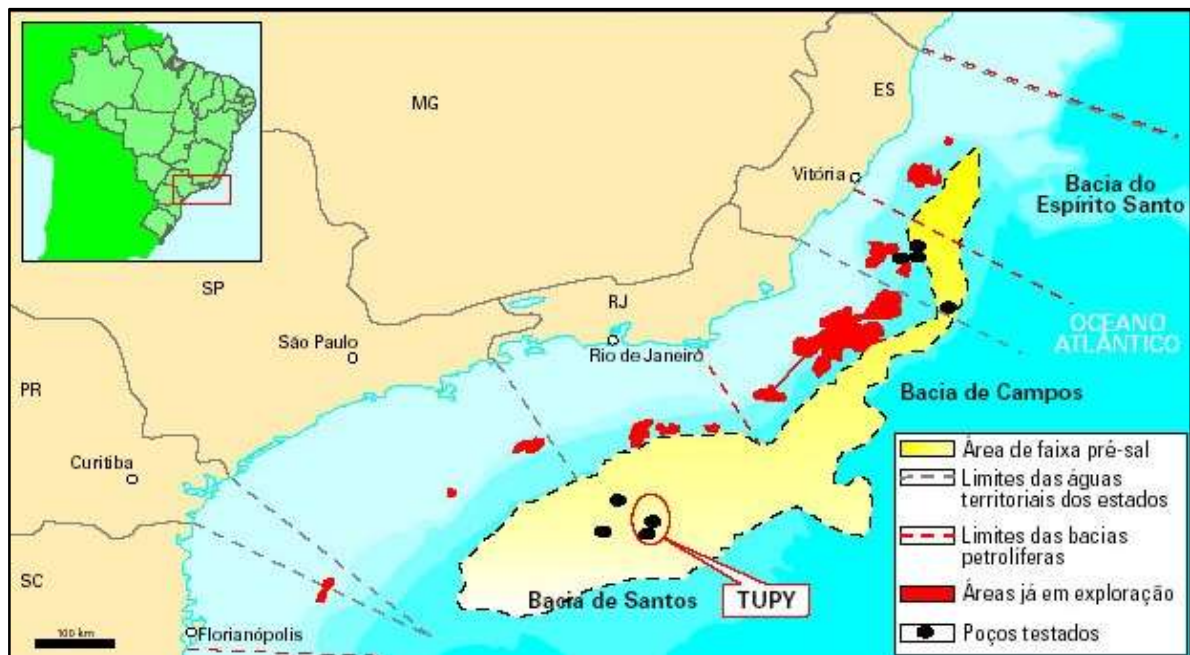


FIGURA 3 - RESERVATÓRIO DO PRÉ-SAL NO LITORAL BRASILEIRO. FONTE: FORMIGLI et al. (2009)

2.3. INJEÇÃO DE CO₂

O estudo da injeção de CO₂ em rochas vem apresentando um crescimento considerável. Porém, muitos trabalhos são focados apenas na acidificação da rocha ou sua dissolução devido a efeitos difusivos como em Fredd e Fogler (1999) e Fredd e Miller (2000). Esse tipo de abordagem impossibilita a observação da precipitação dos carbonatos, decorrente da perda de pressão no escoamento ao longo do leito rochoso ou a influência de gradientes de velocidade no sistema.

A precipitação de carbonatos de magnésio e calcita ocorrerá se o limite de solubilidade for atingido. Isso pode ocorrer por dois motivos principais, o aumento da concentração dos íons ou uma grande redução de pressão no meio reacional, modificando os coeficientes de atividade dos íons, resultando em aumento do pH (ANDREANI et al. 2009).

Os trabalhos de Luquot; Gouze (2009) e Andreani et al. (2009) observaram precipitação de carbonatos, calcita e dolomita. Ambos os ensaios foram conduzidos em altas pressões e as análises em pressão ambiente. A limitação de medidas, como o pH, em alta pressão dificulta a interpretação dos resultados finais. Como todas as análises são feitas apenas após a despressurização, a influência dessa etapa não pode ser desconsiderada.

As publicações que mais se assemelham ao objeto de pesquisa desse trabalho estão dispostas na TABELA 1.

Todos os ensaios listados utilizam como meio reacional solução aquosa com sais diluídos, com composições variadas. Em alguns artigos, as soluções não são especificadas. De maneira geral a solução salina é saturada em CO₂ e posteriormente injetada no meio reacional. A falta de comparação entre a solução salina, utilizada no ensaio, com padrões tais como a água deionizada pode gerar resultados divergentes aos sistemas que ela visa simular. O ideal é analisar a influência da presença de íons no sistema reacional. As concentrações iônicas e limite de solubilidade, observados nessas condições, podem não replicar as reações que ocorrem nos reservatórios.

TABELA 1 - PRINCIPAIS ARTIGOS SOBRE INJEÇÃO DE CO₂ EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Autor (Ano)	Meio reacional	Rocha	Condições de Reação	Itens Analisados (Metodologia)
Na et al. (2015)	Solução salina saturada em CO ₂	Riólito – Rocha vulcânica rica em Sílica	T = 150 – 170 °C P = 350 atm	Composição mineral (XRD, XRF, SEM)
Huq et al. (2015)	Solução de CaCl ₂ e NaCl saturada em CO ₂	Arenito (quartzo)	T = 125 °C P = 50 atm	Permeabilidade (métodos indiretos ΔP) e pH (medido e calculado)
Mickler et al. (2014)	Solução de NaCl a 1,88 mol/l saturada em CO ₂	Rocha do Golfo do México (quartzo e calcita)	T = 70, 100 e 130 °C P = 197 e 296 atm	Composição mineral (XRD e SEM)
Lamy-Chappuis et al. (2014)	Solução de NaCl a 1 mol/l saturada em CO ₂	Arenito (rico em calcita)	T = ambiente P = 10 atm	Porosidade (SEM) Composição mineral (QXRD)
Wang et al. (2013)	Água deionizada e CO ₂	Dolomita (carbonato de cálcio e magnésio)	T = 55, 110 e 220 °C P = 25 atm	Sem contato rocha fase líquida Rocha analisada por (SEM)
Smith et al. (2013)	Solução de CaCl ₂ , NaCl e MgCl ₂ saturada em CO ₂	Calcário (dolomita e calcita)	T = 60 °C P = 5, 10, 20 e 30 atm	Porosidade (MCT) Composição (SEM)
Luquot; Gouze (2009)	Solução salina saturada em CO ₂	Calcária (rica em calcita)	T = 100 °C P = 7, 25 e 60 atm	Porosidade (MCT) Composição (SEM)

FONTE: O AUTOR (2016)

Onde: XRD é difração de raios-X, XRF é fluorescência de raios-X, SEM é microscopia eletrônica de varredura e QXRD é difração de raio-X quantitativa. Nos estudos listados na TABELA 1, o objetivo é simular reservatórios específicos, o que torna cada trabalho único, pois a composição e morfologia da rocha dependem da sua formação. Luquot e Gouze (2009) por exemplo, utilizaram rochas provenientes da formação geológica de Bacia de Paris, essas rochas são basicamente formadas por calcita. Já Wang et al. (2013) estudaram o armazenamento geológico do dióxido de carbono em dolomita retirada da Noruega e vendida comercialmente, essa rocha pode não ser um bom análogo a reservatórios naturais. Alguns trabalhos utilizaram rochas provenientes de reservatórios naturais, o que é pertinente, no entanto isso limita a possibilidade de replicação dos resultados.

Os estudos foram feitos em temperaturas variando de 25 a 220°C e em pressões variando de 5 até 350 atm. Pode-se afirmar que não existem valores ideais, pois, cada reservatório está situado a uma determinada profundidade, o que confere características distintas a cada reservatório. De maneira geral, valores de pressão e

temperatura extremamente altos como os usados por Na et al. (2015) e muito baixos como os usados no estudo de Lamy-Chappuis et al. (2014) não podem ser aplicados aos reservatórios de petróleo da costa do Brasil.

O tratamento de dados pode ser dividido em duas etapas: análise de propriedades da fase líquida da reação (solução aquosa) e análise da estrutura física da fase sólida (rocha). Para a fase líquida, são medidos pH e concentrações de íons das soluções antes e após a reação. Em Luquot e Gouze (2009), que utilizaram um sistema com vazão contínua através da amostra de rocha, não foram realizadas medições durante a reação. Já para a fase sólida da reação, as características físicas são comparadas antes e após a reação, essas características são normalmente composição mineral, porosidade e consequentemente permeabilidade das rochas.

A porosidade determinada por métodos gráficos aplicados a imagens apresenta bons resultados. Esses resultados serão mais precisos em imagens de alta definição (com grande densidade de pixels). Outro fator determinante é o algoritmo utilizado para tratamento dessas imagens. A tomografia computadorizada (CT) tem bons resultados, entretanto, a definição das imagens obtidas é menor que a desejável para análise de rochas. Assim sendo, as análises como a microtomografia computadorizada de raio-X (MCT) tendem a analisar melhor os poros com diâmetros de até 10 μm . Os trabalhos que utilizam CT, Microscopia eletrônica de varredura (SEM) têm menor precisão na estimativa de porosidade, pois podem não detectar parte da porosidade da rocha e o segundo não permite comparativos antes e após, devido a se tratar de um método destrutivo, uso de laminas e contrastes.

Os métodos de determinação de composição mineral da rocha são equivalentes entre si, e não capazes de detectar se o mineral encontrado na amostra foi depositado durante o experimento ou não. Os métodos utilizados são: difração de raio-X quantitativa (QXRD), difração de raio-X (XRD), fluorescência de raio-X (XRF) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O QXRD apresenta resultados mais confiáveis, pois alia absorção atômica e de raio X. Já o SEM é um método robusto, porém com resultados menos precisos para determinação de composição de rochas, pois depende das condições de análise. Uma alternativa para caracterizar a origem dos carbonatos depositados na rocha é a utilização da análise de isótopos estáveis.

2.4. CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES

Não foram encontradas publicações especificamente voltadas para as rochas brasileiras ou em condições análogas aos reservatórios nacionais, mesmo o Brasil figurando como o 10º maior produtor de petróleo do mundo em 2015, segundo o relatório de produção global da BP (2016). A utilização da EOR na extração de petróleo brasileiro é bastante difundida, o que justifica a necessidade de maiores estudos nessa área.

Também é pouco estudada a precipitação dos carbonatos devido à redução de pressão gerada ao longo do leito reativo. Simulações do grupo de trabalho, utilizando o software Ansys Fluent®, indicam que parte da rocha diluída, devido a acidificação da solução salina por CO_2 , irá precipitar em poros mais internos do reservatório resultando na redução da microporosidade, alterando o perfil de escoamento mecânico.

Com o maior interesse na técnica de CCS, devido ao relatório do IPCC de 2007 os trabalhos sobre injeção de CO_2 cresceram em proporção. Ao analisar os métodos empregados, poucos visam avaliar a precipitação de carbonato nas amostras de rochas. Todos os trabalhos listados na *TABELA 1* utilizam apenas um meio reacional, alguma solução salina, já outros utilizam água pura como fase líquida. Faz-se necessário comparar as respostas de determinado procedimento nas duas condições. Avaliando assim a influência do aumento da concentração de íons no meio reacional.

Simulações de injeção indicam que a velocidade da solução influencia o perfil de dissolução da rocha (MACHADO, 2015). Mesmo em ensaios do tipo batelada é possível avaliar se a velocidade superficial do fluido modifica o perfil de dissolução. A maneira menos complexa para avaliar essa situação é o emprego de agitação mecânica, situação não encontrada durante a revisão bibliográfica.

Assim sendo, existe ainda um vasto campo de trabalho pouco explorado. A realização desse tipo de experimento também é importante pois fornece dados indispensáveis à criação de modelos matemáticos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada pode ser dividida em dois grandes blocos, sendo eles: experimentos sem agitação e com agitação. Ambas receberam estratégias de análises equivalentes. Dessa maneira serão descritos os procedimentos experimentais para ambos os blocos e posteriormente será abordada a metodologia de análises.

Os experimentos realizados, utilizaram a rocha Pamukkale como meio sólido e solução aquosa carbonatada, de baixa e alta concentração iônica. O procedimento experimental é apresentado como fluxograma na FIGURA 4 e será detalhado em tópicos no decorrer do capítulo.

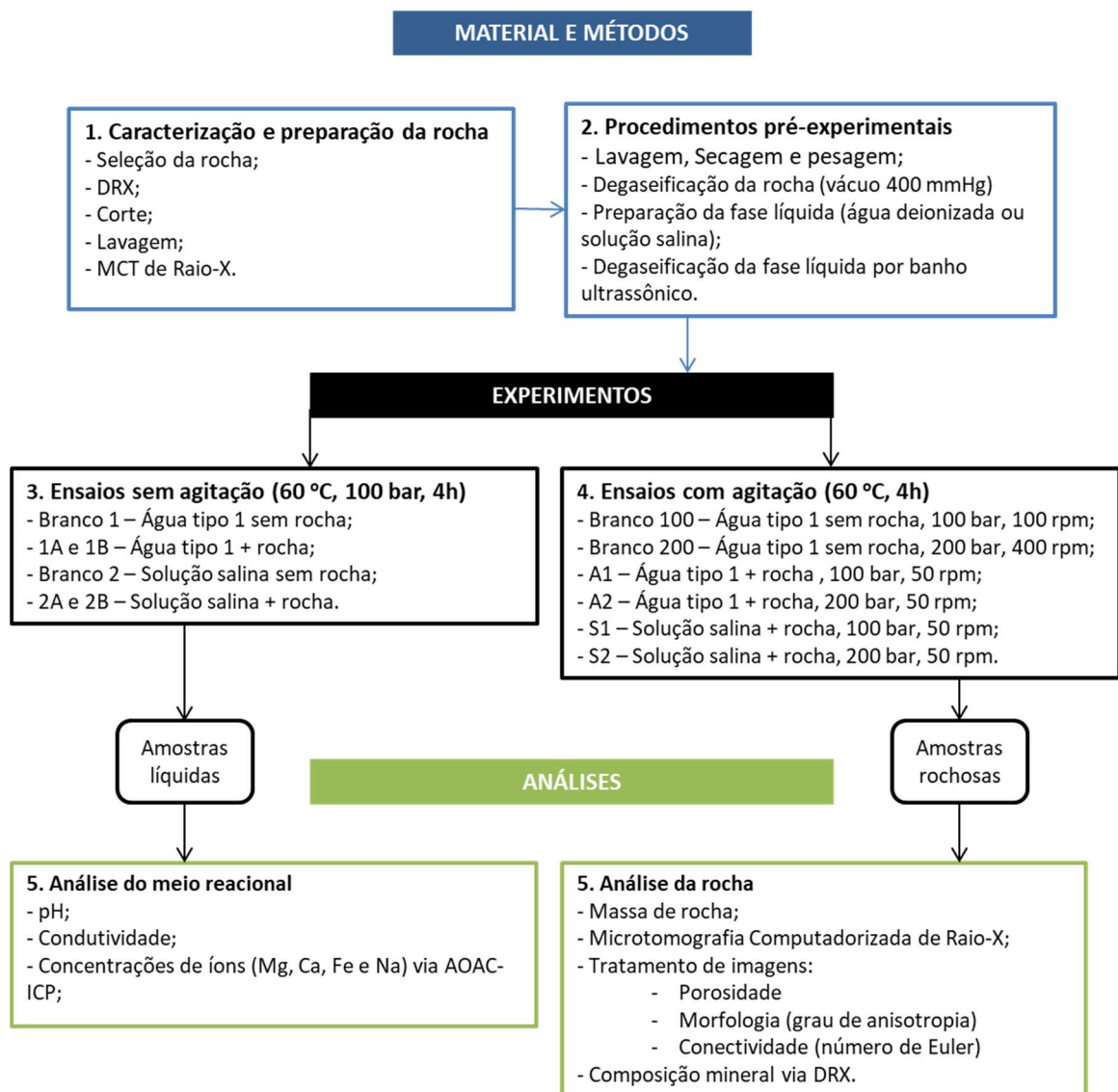


FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL. FONTE: O AUTOR (2017).

Estes experimentos, consistiram em processos reacionais realizados em reator do tipo Parr 4590 de 100 ml, na primeira fase sem o uso de agitação ao fluido reacional, na segunda etapa foi utilizada agitação mecânica. As etapas dos experimentos serão detalhadas em formas de tópicos que se apresentam em ordem cronológica.

Nesta etapa, avaliou-se também a difusão da fase líquida na rocha, comportamento do sistema em diferentes condições e levantamentos de dados para projeto do reator contínuo.

3.1. CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA ROCHA

A rocha utilizada nesse trabalho foi gentilmente fornecida pelo LAMIR da UFPR. A rocha carbonática é classificada como travertino, proveniente do testemunho do poço Çinkaya, perfurado em pedreiras ativas próximas da cidade de Denizli na Turquia, Apresenta as seguintes coordenadas: $37^{\circ}52'20''$ N; $29^{\circ}20'01''$ L, cota 594 m (FIGURA 5).



FIGURA 5 - Localização dos poços Simersan, Çinkaya e Faber perfurados em pedreiras ativas de travertinos próximas da cidade de Denizli. Norte para o topo da figura. FONTE: OSTE (2014)

Essa rocha foi fornecida pela Universidade de Pamukkale, conveniada à Petrobras e consequentemente ao LAMIR, FIGURA 6. Travertinos são rochas formadas por águas quentes relacionadas a fontes hidrotermais ricas em cálcio e bicarbonato (GUO; RIDING, 1998).



FIGURA 6 - ROCHA CARBONÁTICA PAMUKKALE. FONTE: LUZ Jr. (2013)

Os carbonatos travertinos, com pouco interesse econômico até recentemente, têm sido estudados intensamente devido sua importância como rocha reservatório em grandes descobertas de petróleo no Brasil, esse tipo de rocha é análogo a predominante encontrada na bacia do pré-sal brasileiro (ESTRELLA, 2011).

Os travertinos da Bacia de Denizli são constituídos essencialmente por calcita e, pontualmente, por quartzo, sendo que o aparecimento deste mineral se relaciona com infiltrações (OSTE, 2014).

Com a finalidade de compreender melhor a composição da rocha utilizada nesse experimento utilizou-se o trabalho de Oste (2014), que caracterizou a rocha por difratometria de raio-x. A FIGURA 7 apresenta a composição do testemunho do qual foi retirada a amostra. Foi escolhida a porção da rocha livre de caliche.

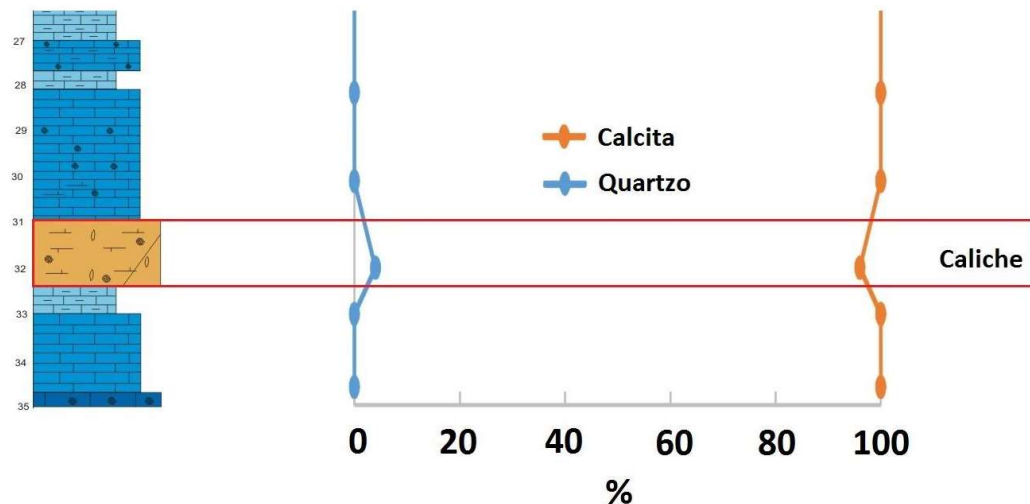


FIGURA 7 - QUIMIOESTRATIGRAFIA DO TESTEMUNHO ÇINKAYA. PERFIL ESTRATIGRÁFICO DO POÇO ÇINKAYA, COM A CORRELAÇÃO COM OS RESULTADOS MINERALÓGICOS OBTIDOS POR DRX. FONTE: MODIFICADO DE ÖSTE (2014).

A difratometria de raios X resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo da estrutura do material (GOMES, 1984). O método consiste na incidência de elétrons em um determinado cristal, em que os raios são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda, obedecendo a certas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\alpha) \quad [3]$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação X, d a distância interplanar, α o ângulo de Bragg e n é um número inteiro correspondente à ordem de difração.

Quando um cristal difrata raios X seguindo a lei de Bragg, cada feixe difratado constitui uma reflexão. Portanto, a posição das reflexões e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos, são características da estrutura cristalina do mineral (GOMES, 1984). A intensidade dessas medidas é apresentada em gráfico denominado difratograma.

O equipamento utilizado para as análises mineralógicas deste trabalho foi o Difratômetro Panalytical, modelo EMPERYAN, com ânodo de Cu ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) e gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA, respectivamente. O ângulo de varredura foi de 3° a $70^\circ 2\theta$. O método RIR (Reference Intensity Ratio –

Razões de Intensidades de Interferência) foi adotado para análises semi-quantitativas, obtendo-se valores indiretos para as quantidades mineralógicas das amostras. Para a interpretação dos difratogramas utilizou-se o software X'Pert High Score Plus Data Collector.

Após a caracterização, a rocha foi cortada em seis amostras: uma em formato de paralelepípedo e dimensões de 10 x 10 x 15 mm, utilizada nos ensaios sem agitação e 5 amostras de 10 x 10 x 10 mm, utilizadas nos ensaios com agitação. Essas dimensões foram arbitradas de forma que as amostras pudessem receber a análise de microtomografia em apenas uma etapa e representassem as características da formação original. Posteriormente foi submetida a lavagens com água destilada e deionizada, com o intuito de remover impurezas ou sais solúveis da superfície da amostra. Para as amostras foram selecionadas regiões do testemunho onde a rocha é composta apenas por calcita.



FIGURA 8 - MICROTOMOGRFO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS IMAGENS DESSE TRABALHO. MARCA SKYSCAN MODELO 1172 FONTE: O AUTOR (2017).

A última etapa da preparação da amostra foi a microtomografia de raio-X. o equipamento utilizado foi um microtomógrafo de raios X da marca Skyscan, modelo 1172 com aquisição de imagem em definição de 11 Mp e fonte de raios X de 20-

100kV, 10W e precisão de até 5 μm (FIGURA 8). As imagens obtidas receberam tratamento para determinação de volume, porosidade, morfologia e morfometria dos poros inicial.

3.2. PROCEDIMENTOS PRÉ-EXPERIMENTAIS

A rocha lavada passou por secagem em estufa à 60 °C por 12 horas e posterior pesagem em balança analítica BEL modelo UMark 250A classe I, sendo essa a massa inicial da rocha. Em seguida, a amostra foi a um banho de água deionizada por um período de 12 horas e apenas foi retirada do mesmo para o procedimento de degaseificação. A etapa do banho visa solubilizar os gases presentes nos poros, reduzindo assim a quantidade de ar na amostra.

A rocha foi degaseificada sob vácuo de 400 mmHg por 40 minutos. Após esse processo, a rocha foi mantida em um erlenmeyer isolado com 100 ml de água deionizada, previamente degaseificada através de ultrassom por período de 15 minutos à temperatura ambiente.

Nessa etapa, foram preparadas as fases líquidas utilizadas em cada reação. Nesses ensaios, foram utilizadas duas condições, uma com baixa concentração de íon e outra rica em íons. A solução de baixa concentração iônica consiste em água tipo 1 produzida a partir de tratamento utilizando o equipamento Aquapur Evolution AQ300. Já a solução com alta concentração iônica foi produzida pela diluição de cloreto de sódio e cloreto de cálcio em água tipo 1. A solução salina foi preparada de modo a apresentar concentrações de 1 e 0,03 mol/l de NaCl (número CAS 7647-14-5) e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (número CAS 10035-04-8) respectivamente, ambos utilizados conforme recebido do fornecedor Neon. As soluções foram submetidas a degaseificação via ultrassom por 15 minutos, em temperatura ambiente e acondicionadas em recipientes isolados. Segundo Lindström (1955) após 10 minutos de degaseificação de água via ultrassom a concentração de gases dissolvidos entra em equilíbrio, tendo como valor médio 50% da solubilidade natural, dos gases, na temperatura avaliada. Dessa forma foi utilizado o tempo de 15 minutos.

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados 13 experimentos no total. Seis deles sem o uso de agitação, seis com uso de agitação e um ensaio de pressurização e despressurização da rocha. Dentre os experimentos citados foram realizados experimentos do tipo branco, onde o procedimento experimental foi realizado, porém, sem a inclusão da rocha, visando compreender a resposta do sistema às condições experimentais. Os ensaios sem agitação foram realizados em duplicata, a fim de confirmar a tendência observada em cada condição.

3.3.1. Ensaio sem agitação:

Esses ensaios foram divididos em branco (sem presença de rocha), de índice 1 (com a rocha em solução de baixa concentração iônica) e de índice 2 (com rocha na presença de solução de alta concentração iônica). Cada um deles é melhor descrito a seguir:

Branco 1 – Ensaio sem rocha e usando água deionizada tipo 1 como meio reacional, visando avaliar a resposta do sistema à metodologia.

Ensaio 1A – Primeira reação com rocha na presença de água deionizada tipo 1.

Ensaio 1B – Duplicata da reação 1A, visando confirmar as tendências observadas na primeira reação.

Branco 2 – Ensaio sem rocha e usando a solução salina como meio reacional, visando avaliar a resposta do sistema à metodologia nessas condições.

Ensaio 2A – Primeira reação com rocha na presença de solução salina.

Ensaio 2B – Duplicata da reação 2A.

Todos os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições de temperatura e pressão, sendo 60 °C e 100 bar respectivamente.

Tanto nas reações com água tipo 1, quanto nas reações com solução salina como fase líquida, o processo de degaseificação via ultrassom foi aplicado como

tratamento prévio da fase líquida, esse com o intuito de reduzir a quantidade de gases diluído no meio. Nesse momento foi coletada uma amostra de 50 ml do meio reacional antes da reação, a qual foi analisada para quantificação dos íons via ICP.

Na FIGURA 9, é apresentado um fluxograma simplificado dos equipamentos utilizados para as reações. O sistema é composto por:

- Cilindro de CO₂ LaserStar High Performance pureza mínima 99,99%, fornecido pela White Martins.
- Bomba seringa Teledyne modelo 260D com controlador de pressão e vazão com capacidade de 266 ml e pressão máxima de 7500 psi
- Reator Parr modelo 4590 de 100 ml de capacidade com controle de temperatura e agitação
- Válvulas V-1, V-2 e V-3 utilizadas para carga de CO₂ na bomba, injeção de CO₂ no reator e controle da taxa de despressurização do reator respectivamente

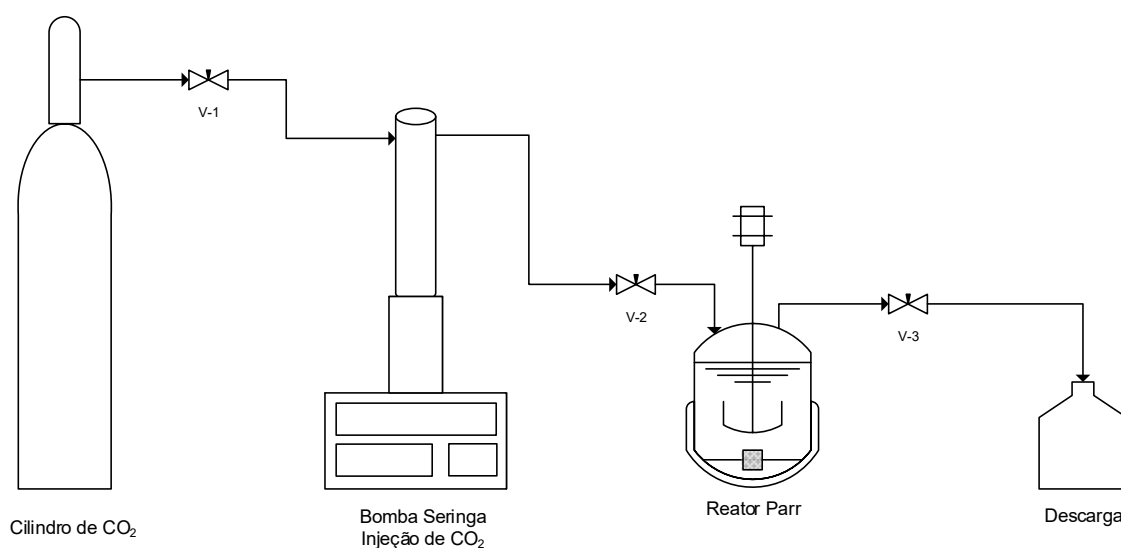


FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ETAPA EXPERIMENTAL. FONTE: O AUTOR (2017).

A reação foi conduzida em um reator Parr modelo 4590 de 100 ml de capacidade. A rocha foi submersa na fase líquida, procedeu-se a injeção de CO₂ até que a pressão do meio reacional atingisse os 30 bar, então, o sistema foi despressurizado até 1,5 bar visando expulsar o ar do reator. Procedeu-se nova pressurização até os 100 bar. Com o reator já pressurizado, se inicia o aquecido até

60 °C. Essas condições de temperatura e pressão são mantidas durante o período de reação, quatro horas. Não foi aplicada nenhuma agitação, pois o objetivo do trabalho é avaliar os efeitos difusivos e convectivos na rocha. A FIGURA 10 mostra o equipamento utilizado nessa etapa.



FIGURA 10 - BOMBA SERINGA UTILIZADA PARA INJEÇÃO DO CO₂ E VASO DO REATOR PARR. FONTE: O AUTOR (2016).

Após a conclusão da etapa de reação inicia-se o processo de resfriamento do equipamento até os 20 °C. Uma vez atingida essa temperatura o reator é despressurizado lentamente até a pressão atmosférica. Nesse momento é coletada a amostra do meio reacional após a reação.

A rocha foi lavada em água deionizada e mantida em banho por 12 horas, visando diluir em água qualquer sal solúvel formado durante a despressurização. Posteriormente foi submetida a secagem, nas mesmas condições da preparação da amostra, e finalmente foi pesada para determinação da massa final. Este processo se repetiu em todos os experimentos desse bloco.

3.3.2. Ensaio com agitação:

Nesses experimentos, foi utilizado um sistema de agitação mecânica, composto por agitador de pás em velocidade de 50 RPM, mostrado na FIGURA 11.



FIGURA 11 - SUPORTE DE AMOSTRA, HASTE DO SISTEMA DE AGITAÇÃO E VASO DE PRESSÃO DO REATOR. FONTE: O AUTOR (2017)

As amostras rochosas foram fixadas ao fundo do vaso de reação com o auxílio de um suporte, conforme a FIGURA 12. Esse suporte possibilitou a avaliação do efeito da reação sobre a rocha exposta e a rocha protegida. A amostra foi exposta a uma agitação constante e sem variação de posição, assim, garantindo que a única fonte de perturbação do sistema, durante a reação, seja o agitador.



FIGURA 12 - SUPORTE DE AMOSTRA COM ROCHA E SUPORTE SENDO POSICIONADO NO VASO DE PRESSÃO. FONTE: O AUTOR (2017)

Os ensaios desse bloco receberam a seguinte denominação:

Branco 100 – Ensaio sem rocha e usando água deionizada tipo 1 como meio reacional, visando avaliar a resposta do sistema à metodologia. Neste ensaio foi aplicada agitação com velocidade angular de 100 rpm e pressão de 100 bar.

Branco 200 – Ensaio sem rocha e usando água deionizada tipo 1 como meio reacional, visando avaliar a resposta do sistema à metodologia. Neste ensaio foi aplicada agitação com velocidade angular de 400 rpm e pressão de 200 bar.

Pressurização em CO₂ - A rocha previamente seca foi submetida a uma pressão de 100 bar e temperatura de 60 °C durante o período de 4 horas. Esse ensaio não utilizou meio líquido, dessa maneira, avaliando as modificações físicas proveniente dos processos de pressurização e despressurização exercidos sobre a rocha, apenas foi utilizado dióxido de carbono nessa etapa.

Ensaio agitação A1 – Reação com rocha na presença de água deionizada tipo 1 conduzida a 100 bar e com agitação constante de 50 rpm.

Ensaio Agitação A2 – Reação com rocha na presença de água deionizada tipo 1 conduzida a 200 bar e com agitação constante de 50 rpm.

Ensaio Agitação S1 – Reação com rocha na presença de solução salina e conduzida a 100 bar e com agitação constante de 50 rpm.

Ensaio Agitação S2 – Reação com rocha na presença de solução salina e conduzida a 200 bar e com agitação constante de 50 rpm.

Os experimentos A1, A2, S1 e S2 ocorreram nas mesmas condições de temperatura, sendo 60 °C. O procedimento experimental é análogo ao descrito no item 3.3.1, diferindo apenas no emprego de agitação à fase líquida e no uso de duas pressões distintas 100 e 200 bar.

3.4. ESTRATÉGIA DE ANÁLISE

As análises de meio reacional, fase líquida, e da rocha são distintas. Sendo assim, foram divididas em dois tópicos detalhados a seguir.

3.4.1. Análise do meio reacional

As amostras do meio reacional (fase líquida da reação), foram analisadas com o objetivo de avaliar a variação da composição proveniente de processos de precipitação e dissolução dos carbonatos, principal componente da rocha, devido à interação do CO₂ com a água. Para tal, foram realizadas as seguintes análises:

- Condutividade em condutivímetro de bancada microprocessado Novatecnica, modelo NT-CVM;
- pH em pHmetro microprocessado Hanna, modelo HI 221;
- Concentração de íons de Ca, Mg, Na e Fe. Essas concentrações foram obtidas via ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado, equipamento Varian modelo Agilent 720-ES.

Todas essas análises, foram realizadas em amostras coletadas antes e após a reação em cada uma das condições descritas no procedimento experimental.

3.4.2. Análise da rocha

A rocha foi pesada antes e após a reação, usando uma balança analítica da marca BEL UMark modelo 250A, legibilidade 0,0001 g e erro de 1 mg. Ela também foi submetida à microtomografia entre cada reação. Em três das análises no microtomógrafo foram utilizadas as resoluções de obtenção média (pixel de 10 µm) e

alta (pixel de 5 μm) com a finalidade de comparar qual metodologia seria mais sensível as variações de porosidade e geometria da rocha. Nas demais foram utilizadas apenas uma resolução de obtenção de imagens com o pixel, da tomografia, correspondendo a 10 μm de amostra. As imagens obtidas na microtomografia foram tratadas via softwares e serão detalhadas no item 3.4.3.

Ao final da bateria de experimentos sem agitação, a rocha foi moída e submetida a uma análise de DRX segundo a metodologia descrita na sessão 3.1. Esse procedimento visa confirmar se houve variação na composição mineral da amostra rochosa. Sendo essa variação um indício de precipitação de materiais distintos durante o experimento.

3.4.3. Tratamento dos dados

Todas as análises referentes ao meio aquoso têm como objetivo calcular as variações de pH, condutividade e concentração de íons no meio reacional. São medidas indiretas, que fornecem subsídios para cálculo do balanço de massa e descrever a dissolução da rocha devido à reação. A elevação do pH induz a processos de precipitação. A condutividade é proporcional à concentração de íons na solução. O aumento da concentração dos íons Mg^{2+} podem indicar dissolução da rocha, proveniente dos traços de dolomita. O balanço de massa e discussões serão abordados de maneira mais aprofundada na sessão de resultados.

As medidas de massa antes e após cada reação foram utilizadas para analisar qual processo é predominante no experimento. A redução de massa indica predominância da dissolução sobre a precipitação, em caso de aumento de massa pode-se afirmar que os processos de precipitação foram mais importantes que os de dissolução.

3.4.3.1. Softwares de tratamento de imagens

As imagens obtidas via microtomografia foram processadas no software NRecon Reconstruction versão 1.6.10, fornecido pela Skyscan, gerando assim um conjunto de fatias tomográficas. Esse processo é denominado reconstrução.

As fatias, por sua vez, foram analisadas no software CT Analyzer 64-bit versão 1.14.4.1 fornecido pela Skyscan, software que utiliza algoritmos adaptados de Feldkamp et al. (1984). Nesse software, as fatias tomográficas são analisadas seguindo sempre o mesmo procedimento:

- As fatias são organizadas em pilhas, que quando unidas formam uma imagem em 3 dimensões;
- Com o auxílio do histograma da imagem é definida a faixa de cinza considerada rocha e consequentemente a faixa considerada poro;
- Um processo de binarização foi aplicado a cada fatia;
- Diferentes regiões de interesses são determinadas para as análises (ROIs), a união dessas regiões forma o volume de interesse (VOI);
- Dentro de cada um desses VOIs são aplicadas análises de morfometria que incluem: porosidade, número de Euler, volume de rocha e grau de anisotropia.

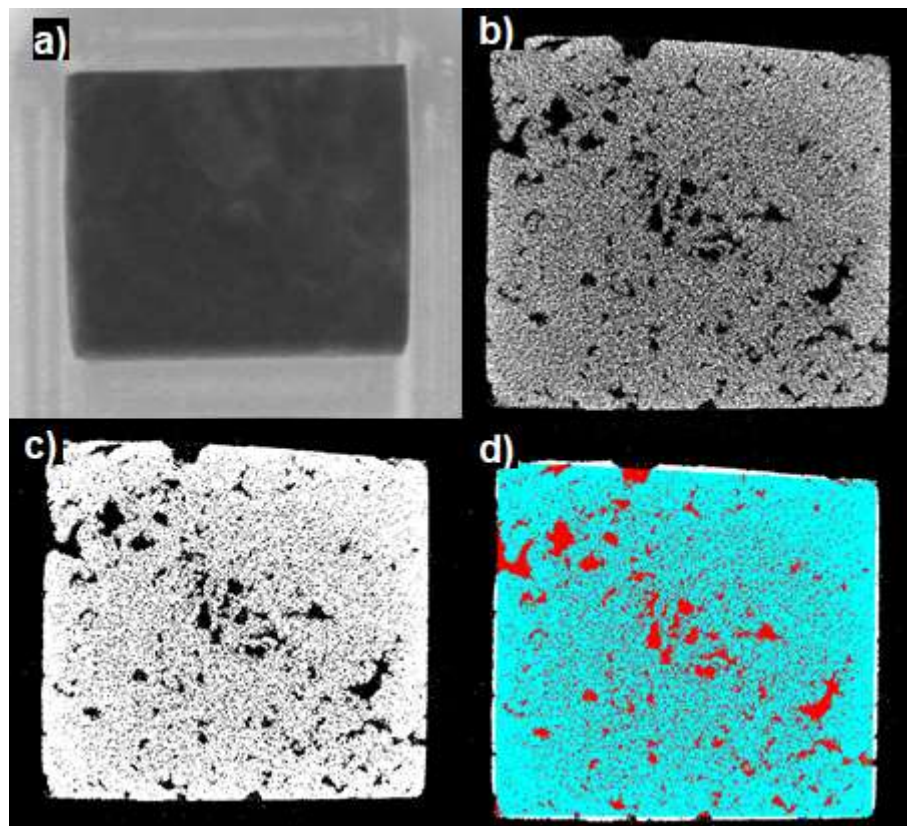


FIGURA 13 - ETAPAS DA ANÁLISE DE IMAGENS: a) TOMOGRAFIA SEM TRATAMENTO. b) FATIA TOMOGRÁFICA. c) FATIA BINARIZADA. d) REGIÃO DE INTERESSE (ROI). FONTE: O AUTOR (2017).

A FIGURA 13 ilustra as quatro principais etapas do processo de tratamento de imagens, utilizado nas análises físicas da rocha. Todas as tomografias receberam esse tratamento, apresentado em ordem cronológica.

3.5. CONCEITOS GERAIS

3.5.1. Porosidade

A porosidade (φ) é definida como a razão entre o volume de vazios ou de poros (v_p) e o volume total da amostra (v_T) (KIEFFER *et al.* 1999).

$$\varphi = \frac{v_p}{v_T} \quad [4]$$

Para as rochas, a porosidade pode ser classificada como absoluta e efetiva. A porosidade absoluta corresponde ao volume total de vazios, enquanto que a efetiva se refere aos poros conectados entre si (JAMES, 1999).

3.5.2. Permeabilidade

A permeabilidade (K) é a capacidade da rocha de transmitir fluido (TECHNOLOGY, 2012). No Sistema Internacional de Unidades (SI) é expressa em metros quadrados. Na indústria do petróleo, é comum expressar a permeabilidade em Darcy (D), sendo 1 D equivalente a $0,987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ (DIÓGENES, 2009).

A permeabilidade intrínseca pode ser quantificada pela equação proposta por Darcy (DARCY, 1856):

$$Q = \frac{K}{\mu} A \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad [5]$$

Onde K é a permeabilidade intrínseca; μ é a viscosidade do fluido; A e L são a área de seção transversal e o comprimento do L; Q , a vazão volumétrica e ΔP , a perda de carga.

A equação mais utilizada na literatura para estimar a permeabilidade intrínseca de meios porosos como uma função da porosidade é a equação de Carman-Kozeny (CARMAN, 1937):

$$K = \frac{1}{C} \frac{\varphi^3}{S(1-\varphi)^2} \quad [6]$$

Onde, φ é a porosidade; C , uma constante do meio que geralmente é igual a cinco; S , a área superficial específica, que é a razão entre a área superficial dos poros e o volume total da amostra (MOSTAGHIMI, 2012).

A permeabilidade é uma propriedade controlada principalmente pelo número de poros, geometria e grau de conectividade dos mesmos (JAMES, 1999).

3.5.3. Grau de anisotropia

A medida de anisotropia microestrutural foi descrita por Whitehouse e Dyson (1974) utilizando uma técnica de contagem de interseção. A anisotropia foi expressa pela medida do comprimento da interseção média, MIL, sigla do inglês mean intercept lenght. Esse princípio é a contagem de interseções entre uma grade de linhas paralelas e a interface sólida FIGURA 14. O MIL é o comprimento médio entre duas interseções. Podendo ser calculado pela razão entre o número de interseções em uma dada direção da grade, $I(\theta)$, e o comprimento L total da grade.

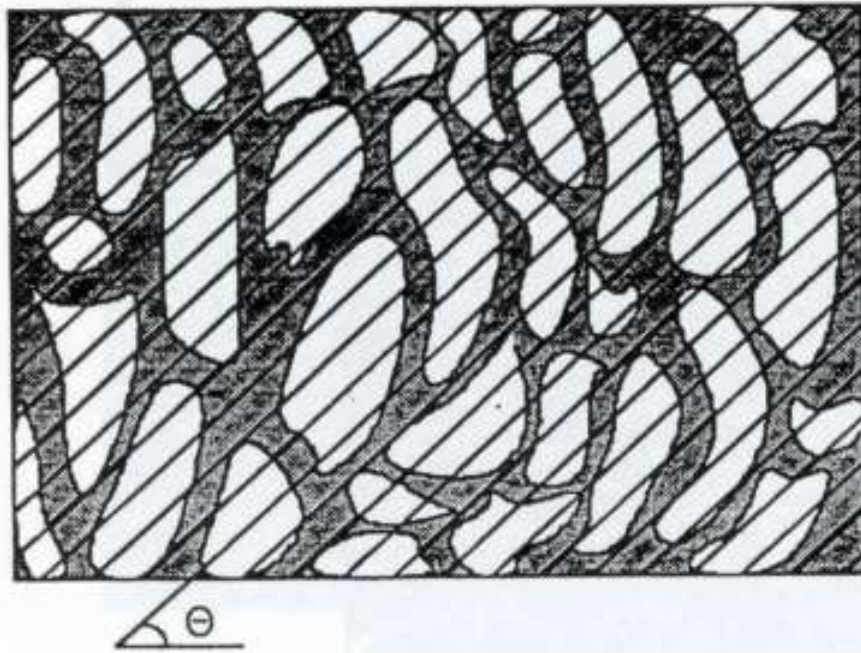


FIGURA 14 - METODOLOGIA DE CONTAGEM MIL FONTE: ADAPTADO DE ODGAARD et al. (1997)

Whitehouse e Dyson (1974) construíram diagramas em coordenadas polares e concluiu que ao interpolar os pontos (θ, L) geraria elipsoides. Dessa forma, aplicou uma generalização onde o grau de anisotropia é representado por elipses em duas dimensões e elipsoides em três dimensões, FIGURA 15. No volume superior representa-se um elemento anisotrópico e no volume da parte inferior é representada uma malha próxima da isotropia.

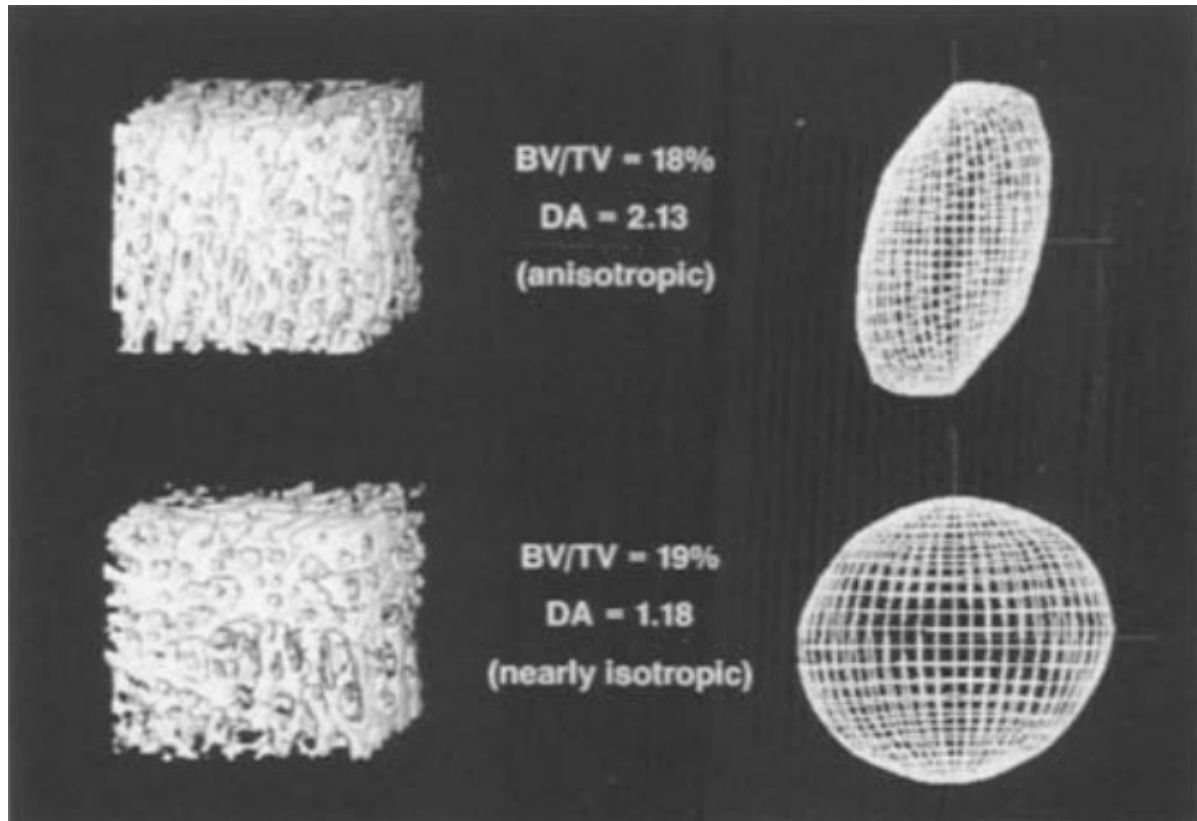


FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DA ANISOTROPIA EM TRÊS DIMENSÕES FONTE: GOLDSTEIN et al. (1993).

Se $L(\theta)$ é o MIL calculado na direção θ em um plano α com direção qualquer. O plano α intercepta uma amostra gerando uma seção. Sejam n_1 , n_2 e n_3 as projeções no sistema de coordenadas x , y e z de um vetor unitário n com direção θ pertencente ao plano α , e seja um vetor com magnitude $L(\theta)$ na direção do vetor unitário n do plano α . As coordenadas do vetor com magnitude $L(\theta)$ nos eixos x , y e z são dadas por: $x = L(\theta) n_1$, $y = L(\theta) n_2$ e $z = L(\theta) n_3$. Essa condição pode ser representada na forma matricial como sendo:

$$\begin{bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & D & E \\ D & B & F \\ E & F & C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{L^2(\theta)} \quad [7]$$

Onde M é um tensor de segunda ordem, positivo definido, e n é um vetor que define a direção sobre a qual se infere o valor de $L(\theta)$. O tensor M , tensor de anisotropia, caracteriza o arranjo geométrico da microestrutura do meio poroso. Os

autovetores de M fornecem as direções principais do elipsóide, as quais são as orientações preferenciais das trabéculas.

O grau de anisotropia (GA) é definido conforme a Equação 8, utilizando-se o autovalor mínimo e máximo da matriz M.

$$GA = \left(1 - \frac{Autovalor_{min}}{Autovalor_{max}}\right) \quad [8]$$

3.5.4. Número de Euler

Também denominado como característica de Euler-Poincaré, CEP, é definida como a diferença entre o número de parte conexas de uma região e a conectividade global do conjunto de formas que a constituem (DALLE CARBONARE; GIANNINI, 2004). Dessa forma, pode ser calculada através da equação 9.

$$CEP = N - C = I + H - B \quad [9]$$

O I são eventos de ilhas, que são extremidades de objetos detectadas na estrutura durante a varredura. H são as cavidades fechadas - *holes* - encontrados na estrutura (manchas pretas) e B são as ramificações - *bridges* – manchas brancas em imagens binárias.

Número de Euler negativo indica que existem um maior número de ramificações em comparação ao número de poros fechados. Já um número de Euler positivo indica que a conectividade é menor que o número de objetos encontrados na malha.

3.5.5. Conectividade

A conectividade é o número de conexões no interior da microestrutura e pode ser calculada através da diferença entre as ramificações (*bridges*), B, e as cavidades fechadas (*holes*), H:

$$C = B - H \quad [10]$$

Essa variável pode ser interpretada como o número máximo de ramificações que podem ser quebradas antes de dividir a estrutura em duas partes (DALLE CARBONARE et al. 2005)

3.5.6. pH

A sigla pH designa o Potencial Hidrogeniônico, e consiste num índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio aquoso. O pH é uma característica de todas as substâncias e definido em termos da atividade dos íons hidrogênio¹⁺ em solução (IUPAC):

$$pH = -\log[a(H^+)] = -\log[m(H^+) \cdot \gamma_m(H^+)/m^\emptyset] \quad [11]$$

Onde $a(H^+)$ é a atividade do íon hidrogênio na solução aquosa, $H^+_{(aq)}$, $\gamma_m(H^+)$ é o coeficiente de atividade do $H^+_{(aq)}$ (base molal) na molalidade $m(H^+)$, e $m^\emptyset = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ é a molalidade padrão.

A FIGURA 16, demonstra a influência do pH nas espécies predominantes. Para pH 4 ou inferior, tem-se a predominância do ácido carbônico. À medida que se aumenta o pH de 4 até 8, tem-se uma diminuição da composição de ácido carbônico e aumento da concentração de íon bicarbonato, e para valores de pH superiores a 8, tem-se um incremento da concentração de íon carbonato e diminuição da composição de íon bicarbonato.

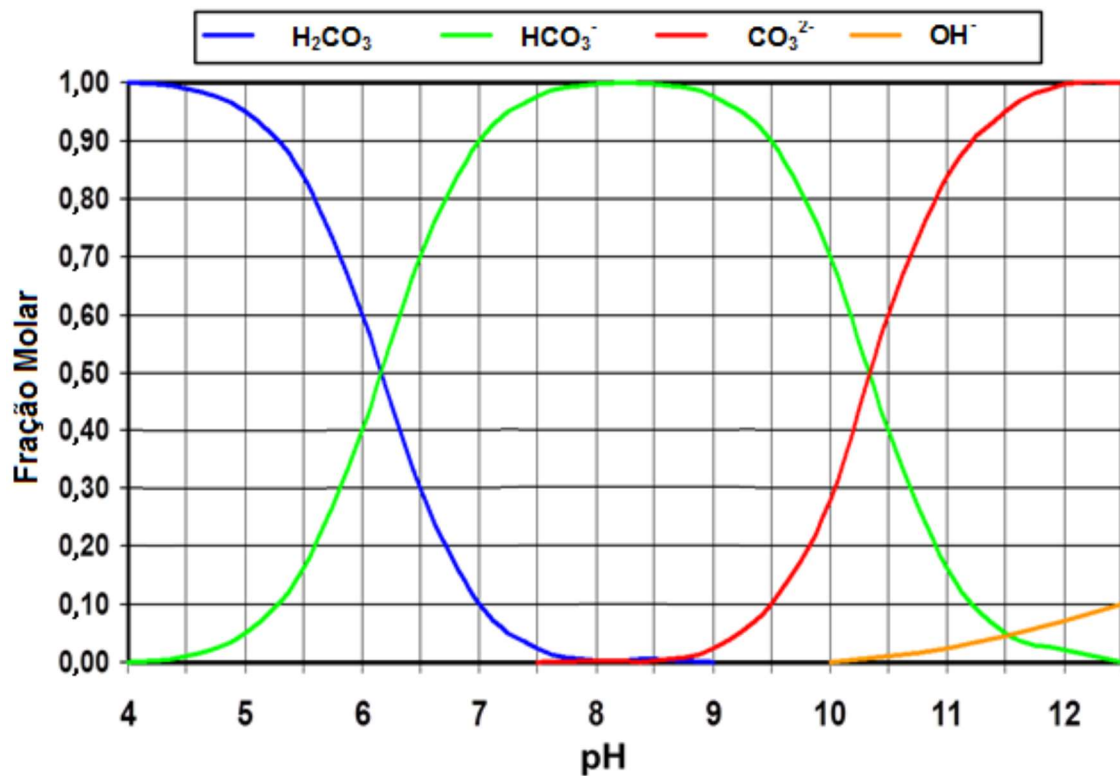


FIGURA 16 - DIAGRAMA DE DIFERENTES ESPÉCIES DE CARBONATOS EM FUNÇÃO DO pH.
FONTE: (ALBARÈDE, 2009)

3.5.7. Flúidos supercríticos

O ponto crítico representa um estado único e é determinado pela pressão crítica (P_c) e temperatura crítica (T_c). Neste estado único, não há mais distinção e nem transição entre as regiões de líquido e de vapor (KORETSKY, 2007).

A isoterma acima de ponto crítico, ilustrada na FIGURA 17, representa um fluido supercrítico. De acordo com a isoterma, a pressão diminui continuamente quando o volume aumenta. Um fluido supercrítico apresenta características semelhantes às de um líquido (densidade e poder de dissolução) e características semelhantes às de um gás (alta difusibilidade e compressibilidade) (KORETSKY, 2007).

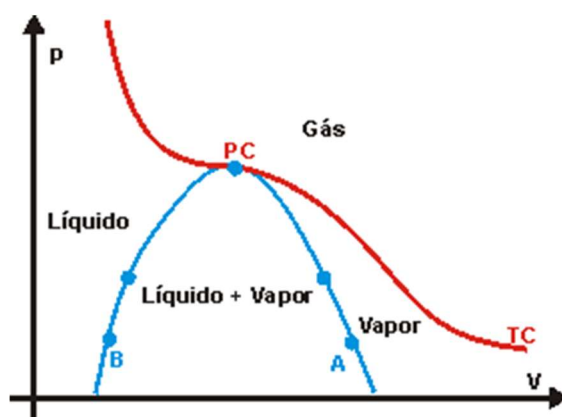


FIGURA 17 - DIAGRAMA PRESSÃO X VOLUME. FONTE: (ALHANATI, 2017)

Para o dióxido de carbono (CO_2), os dados do ponto crítico são T_c de 304,2 K e P_c de 73,76 bar. Sua densidade crítica é igual a $0,468 \text{ kg/dm}^3$. (KORETSKY, 2007).

Nos experimentos, as condições de injeção CO_2 e de reação são superiores ao ponto crítico, logo esse gás encontra-se em estado supercrítico. Aumentando assim o poder de dissolução do dióxido de carbono na fase líquida. Pode-se avaliar os resultados das reações no capítulo 4, onde estão dispostos os resultados e discussões para cada ensaio realizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Finalizadas as análises químicas e físicas do meio reacional e das amostras de rochas, os resultados foram dispostos em forma de tabelas e serão apresentados na mesma ordem do item 3.3. Sendo assim, primeiramente serão dispostos os resultados dos experimentos sem agitação.

4.1. ENSAIOS SEM AGITAÇÃO

Os resultados estão divididos em análises químicas e análise físicas, onde o primeiro foca no meio reacional, fase líquida, e o segundo tem objetivo de avaliar as alterações da rocha, fase sólida da reação.

4.1.1. Análises químicas

Inicialmente, foram conduzidas reações em água deionizada, visando reduzir o efeito dos íons. Após uma descrição das condições de reação em cada experimento, os resultados para o ensaio 1A e sua duplicata 1B estão dispostos na TABELA 2, ambos já corrigidos pelo ensaio de branco que será apresentado na sequência.

No ensaio 1A foram utilizados 47,8465 g de água deionizada e 34,0374 g de CO₂, quantidade necessária para que o sistema atingisse a pressão de 100 bar. Ao final do tempo de reação o reator foi resfriado de 60 até 25 °C, à uma taxa média de -2,33 °C/min, após esse processo foi conduzida despressurização com taxa média de -8 bar/min. Toda a fase líquida foi utilizada como amostra final, as amostras iniciais, todos os ensaios, são alíquotas da fase líquida que são coletadas após o processo de degaseificação por banho ultrassônico.

No ensaio 1B o meio reacional foi composto por 86,2846 g de água deionizada e 33,9848 g de CO₂, quantidade necessária para que o sistema atingisse a pressão de 100 bar. Ao final do tempo de reação o reator foi resfriado de 60 até 25 °C, à uma taxa média de -2,54 °C/min, após esse processo foi conduzida despressurização com taxa média de -4,73 bar/min. A amostra da fase líquida final coletada foi de 35,9458 g.

TABELA 2 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM ÁGUA DEIONIZADA

	1A			1B		
Temperatura (°C)	60,2 ± 1,36			60,0 ± 1,53		
Pressão (bar)	99,5 ± 0,44			103,3 ± 1,57		
Tempo de Reação	04:01			03:59		
	Inicial	Final	Variação	Inicial	Final	Variação
pH	5,62	6,95	24%	5,32	7,18	35%
Condutividade (µS/cm a 25 °C)	13,66	1243,96	9007%	39,75	1129,96	2743%
[Na⁺] (mg/l)	0,72	62,64	2246%	9,39	49,71	429%
[Mg²⁺] (mg/l)	0,17	1,81	965%	2,61	2,83	8%
[Fe] (mg/l)	0,05	-0,52	-1140%	0,05	-2,01	-4120%
Massa Rocha (g)	1,5413	1,4750	-4,30%	1,4047	1,3592	-3,24%

FONTE: O AUTOR (2016)

Com esses dados, pode-se perceber uma clara redução na massa total da rocha – redução na faixa de 4% - confirmando os mecanismos de dissolução em pH em faixa ácida. Outro indicador de dissolução de rocha é o aumento de condutividade da solução aquosa para valores acima dos 1200 µS/cm a 25 °C, fato decorrente do incremento da concentração de íons no meio aquoso. Foi observado um considerável aumento nas concentrações dos cátions de sódio e magnésio analisados.

O pH da solução teve incremento convergindo para valores mais próximos do neutro. Essa variação pode ser atribuída a maior concentração de cátions com caráter básico. Essa faixa de pH – entre seis e sete – também é uma faixa onde existe a transição entre a dissolução da rocha (pH ácido) e precipitação de carbonatos (pH básico), devido ao mecanismo alcalino descrito em Dupraz et al. (2009). Isso pode indicar que houve precipitação na etapa de despressurização.

Afim de analisar o padrão de resposta do equipamento foi realizado um ensaio de branco. No branco todos os reagentes e condições são idênticas ao experimento, porém sem a utilização de amostra rochosa.

Para esse ensaio, Branco 1, foram utilizados 44,7671 g de água deionizada, tipo 1, após foi injetado 36,6178 g de CO₂, quantidade que resultou em uma pressão de reação de 100 bar. Ao final do tempo de reação, o reator foi resfriado de 60 até 25 °C, à uma taxa média de -3,45 °C/min, após esse processo foi conduzida despressurização com taxa média de -5,93 bar/min. Toda a fase líquida foi utilizada como amostra final. Os resultados estão na TABELA 3 e foram utilizados para correção dos valores apresentados na TABELA 2.

TABELA 3 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM ÁGUA DEIONIZADA SEM ADIÇÃO DE AMOSTRA ROCHOSA

Branco 1			
Temperatura (°C)	60,0 ± 1,92		
Pressão (bar)	104,1 ± 1,50		
Tempo de Reação	03:57		
	Inicial	Final	Variação
pH	5,99	5,42	-10%
Condutividade (µS/cm a 25 °C)	25,86	163,90	534%
[Ca⁺] (mg/l)	10,43	13,17	26%
[Na⁺] (mg/l)	3,32	21,31	542%
[Mg²⁺] (mg/l)	2,47	5,33	116%
[Fe] (mg/l)	0,61	4,08	569%

FONTE: O AUTOR (2016)

Analisando os resultados obtidos sem a presença da rocha, pode-se afirmar que o equipamento não contribuiu para a elevação do pH, pois o mesmo apresentou tendência inversa da observada nos experimentos 1A e 1B. Na condutividade houve incremento, porém, muito menos expressivo do que na presença de rocha. Nas concentrações de cátions, pode-se observar que todos apresentaram aumentos menos expressivos, quando comparados ao ensaio na presença de rocha. As exceções são o sódio, que teve aumento expressivo, possivelmente devido a metodologia de conservação de amostra, devido a isso, os resultados de concentração desse cátion foram desconsiderados nesse trabalho. O magnésio manteve o mesmo patamar do experimento 1B. Esse segundo, corrobora com a caracterização que indicou a rocha formada predominantemente por calcita e com traços de dolomita.

Analisando as variações de massa e concentrações dos ensaios 1A e 1B, levantou-se a hipótese que o processo, exposição a uma solução ácida, pode ter dissolvidos impurezas da rocha não solúveis em água. Devido ao tratamento pré-experimental utilizar apenas lavagens com água deionizada e secagem. Sendo assim, a redução de massa do experimento 1B demonstra melhor a tendência de dissolução da rocha.

Ainda na fase de reações sem a utilização de agitação ou outras fontes de perturbação externa, foram realizados ensaios com maior concentração iônica, utilizando uma solução salina de cloreto de sódio e cloreto de cálcio di-hidratado com concentrações de 1 e 0,03 mol/l respectivamente. Os resultados de 2A e 2B, já

corrigidos após a análise de Branco 2, serão apresentados na TABELA 4 e a TABELA 5 contém os resultados do Branco 2.

O experimento 2A foi realizado com uma fase líquida de 90,1042 g e 36,7248 g de CO₂, quantidade suficiente para que o reator atingisse pressão de 100 bar. Após o termino do tempo de reação procedeu-se resfriamento à taxa de -4 °C/min até que o meio reacional atingisse 25 °C. Na sequência, a despressurização à taxa de -7,79 bar/min. A amostra final de fase líquida foi de 58,7264 g.

Para o experimento 2B foram utilizados 88,6571 g e 31,0888 g de solução salina e CO₂ respectivamente. Ao final da reação um resfriamento a taxa de -5,75 °C/min até a temperatura de 25 °C e finalmente despressurização de com taxa de -8,30 bar/min. A alíquota retirada como amostra final de fase líquida foi de 41,4599 g.

TABELA 4 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM SOLUÇÃO SALINA NA FASE AQUOSA

	2A			2B		
Temperatura (°C)	59,4 ± 1,63			59,7 ± 0,974		
Pressão (bar)	101,1 ± 1,70			101,4 ± 1,72		
Tempo de Reação	03:58			04:00		
	Inicial	Final	Varição	Inicial	Final	Varição
pH	4,82	6,31	31%	4,96	6,61	33%
Condutividade (mS/cm a 25 °C)	103,40	107,27	4%	74,50	78,45	5%
[Ca⁺] (mg/l)	40,06	39,21	-2%	52,35	59,71	14%
[Mg²⁺] (mg/l)	0,19	1,3	584%	0,57	2,16	279%
[Fe] (mg/l)	0,09	-2,72	-3122%	0,4	-1,19	-398%
Massa Rocha (g)	1,4750	1,4047	-4,77%	1,4047	1,302	-7,31%

FONTE: O AUTOR (2016)

O branco utilizou 99,4950 g e 35,4360 g de solução e CO₂ respectivamente. Ao fim da reação foi resfriado à taxa média de -2,82 °C/min até atingir 25 °C, na sequencia foi despressurizado com taxa média de -8,47 bar/min. Ao final do foi coletada amostra de 56,271 g de solução.

TABELA 5 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM SOLUÇÃO SALINA NA FASE AQUOSA SEM ADIÇÃO DE AMOSTRA ROCHOSA

Branco 2			
Temperatura (°C)	60,1 ± 0,907		
Pressão (bar)	98,1 ± 0,72		
Tempo de Reação	03:57		
	Inicial	Final	Variação
pH	4,85	4,74	-2%
Condutividade (mS/cm a 25 °C)	105,9	98,93	-7%
[Ca⁺] (mg/l)	50,03	51,13	2%
[Na⁺] (mg/l)	312,21	1891,59	506%
[Mg²⁺] (mg/l)	1,90	2,34	23%
[Fe] (mg/l)	0,20	5,80	2800,00%

FONTE: O AUTOR (2016)

Ao fim de todas as reações a amostra da rocha foi moída e destinada análise de Difração de Raio-X, em equipamento de marca Panalytical, modelo EMPYREAN, onde seu difratograma foi comparado a padrões e definindo a composição mineral final da amostra. O difratograma é apresentado na FIGURA 18.

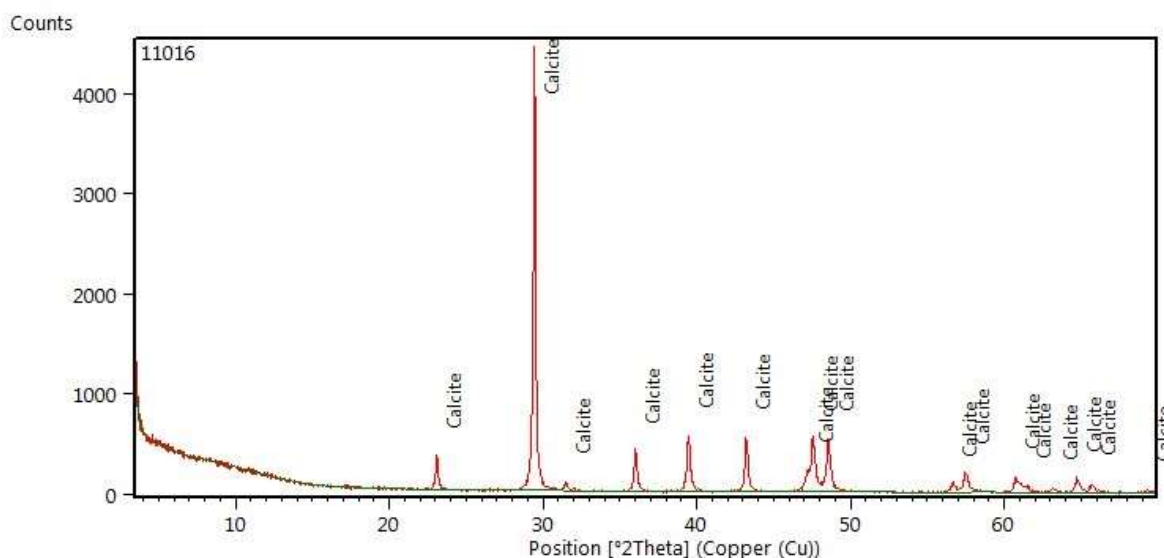


FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA AO FIM DOS EXPERIMENTOS. FONTE: LAMIR (2016).

Percebe-se que a amostra, ao final da bateria de reações, mantém sua composição original, predominantemente calcita. Esse resultado demonstra que os processos de dissolução predominam sobre os de precipitação.

Com esses resultados, pode-se perceber uma tendência de redução de massa da rocha, tanto em soluções com baixa concentração iônica, quanto em alta, demonstrando que os processos de dissolução são mais importantes que o de precipitação nas condições experimentais.

Os dois brancos 1 e 2 apresentam resultados similares, a exceção da condutividade que aumenta em cinco vezes no branco 1 e tem uma redução pequena no branco 2. O íon ferro tende a crescer em todos os experimentos e brancos, isso devido a dissolução do óxido de ferro na superfície do reator construído em aço inox.

Nos ensaios 2A e 2B, TABELA 4, temos um aumento considerável do pH, assim como observados nos ensaios de 1A e 1B. As tendências de aumento de concentração dos íons mensurados também se confirma em ambos. Pode-se perceber que a dissolução da rocha foi maior em 1B, porém, da mesma ordem de grandeza. Todas as outras concentrações seguiram esse padrão. Possivelmente houve alguma perturbação no seio do líquido, que facilitou a dissolução do dióxido de carbono, reduzindo o pH da solução e facilitando a dissolução da rocha.

4.1.2. Análises físicas da rocha

A rocha foi submetida a microtomografia de raio-X e as imagens obtidas analisadas e tratadas conforme descrito no procedimento do item 3.4.3.1, gerando uma série de resultados sobre sua morfologia e características pré e pós cada reação.

Os resultados apresentados foram os obtidos utilizando resolução média do microtomógrafo, pois otimiza o tempo de máquina sem trazer perdas significativas à análise. Foram comparados os resultados obtidos em alta resolução, pixel da imagem de 5,03 μm , e média resolução, pixel de 10,06 μm . Estes estão no APÊNDICE II.

A TABELA 6 apresenta as propriedades físicas da amostra rochosa antes e após a reação, obtendo-se a variação observada para o ensaio 1A.

Observou-se uma redução de volume de rocha de 6,37 %, o que está em linha com a redução de massa da amostra que foi de 4,30%. A porosidade inicial de 22,6733% passou a 23,2726% após a reação, resultando em um aumento de 2,64% em relação ao valor inicial. A conectividade negativa indica que o número de poros fechados é maior em quantidade absoluta que o número de conexões que a rocha apresenta entre si, ou seja, poros interconectados. Esse valor não tem dependência

com o volume de cada poro. Assim sendo, houve redução dos objetos considerados poros fechados. A redução de 14% no número de Euler indica aumento de número de conexões entre poros no VOI analisado.

Devido à baixa variação das coordenadas do centroide pode-se concluir que a dissolução foi uniforme, provocando poucas alterações a macro morfologia da rocha.

Os experimentos foram realizados em ordem 1A, 2A, 1B e 2B. Afim de melhorar a compreensão e facilitar a comparação entre as duplicatas os resultados serão apresentados na ordem 1A, 1B, 2A e 2B, conforme feito no item anterior.

Pode-se observar que a análise final de um experimento é idêntica a inicial do experimento posterior, essa metodologia foi utilizada para redução no número de horas de análise por microtomografia e processamento de imagens, reduzindo assim custos do estudo e tempo de execução respectivamente.

O ensaio 1B duplicata de 1A tem seus resultados dispostos na TABELA 7.

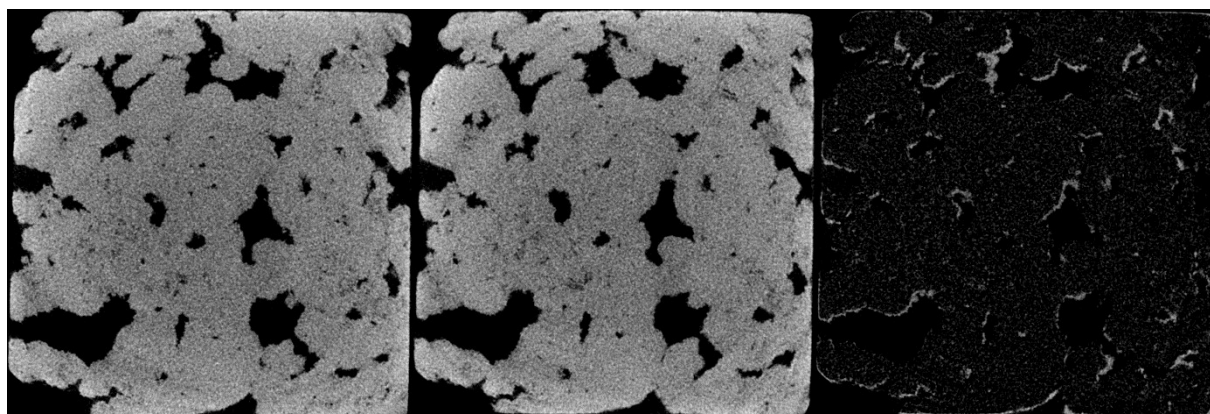


FIGURA 19 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 1A: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA). FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 6 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS PRIMEIRA REAÇÃO, ENSAIO 1A

Propriedade	Ensaio 1A		
	Pré-reação	Pós-reação	Variação
Número de fatias	1222	1185	
Tamanho do pixel (μm)	10,06	10,06	
Volume de poros (m^3)	7,85E-07	7,41E-07	-5,64%
Volume de rocha (m^3)	6,07E-07	5,69E-07	-6,37%
Volume de rocha (%)	77,32	76,72	-0,78%
Superfície de poros (m^2)	5,32E-04	5,09E-04	-4,34%
Superfície de rocha (m^2)	2,94E-03	2,67E-03	-9,06%
Razão superfície de rocha / volume (m^{-1})	4835,3	4697,1	-2,86%
Centroide X (m)	1,03E-02	1,02E-02	-0,87%
Centroide Y (m)	1,00E-02	1,00E-02	0,10%
Centroide Z (m)	6,53E-03	6,40E-03	-2,05%
Grau de anisotropia	0,1250	0,1111	-11,14%
Autovalor 1	2,87E-02	2,80E-02	-2,48%
Autovalor 2	3,10E-02	2,98E-02	-3,78%
Autovalor 3	3,28E-02	3,15E-02	-4,00%
Número de objetos	1872	1499	-19,93%
Número de poros fechados	304471	262613	-13,75%
Volume de poros fechados (m^3)	6,18E-09	5,45E-09	-11,82%
Superfície de poros fechados (m^2)	9,56E-04	8,27E-04	-13,52%
Porosidade fechada (%)	1,008	0,9499	-5,76%
Volume de poros abertos (m^3)	1,72E-07	1,67E-07	-2,84%
Porosidade aberta (%)	21,89	22,54	2,97%
Volume total de poros (m^3)	1,78E-07	1,72E-07	-3,15%
Porosidade total (%)	22,67	23,27	2,64%
Número de Euler	350020	299918	-14,31%
Conectividade	-43677	-35806	18,02%
Densidade de conectividade (m^{-3})	-5,89E+10	-4,91E+10	16,67%

FONTE: O AUTOR (2016)

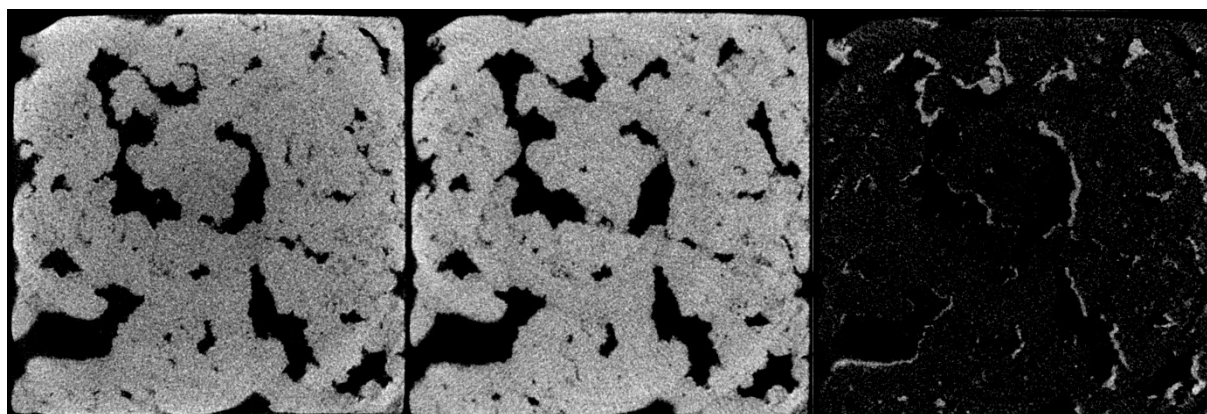


FIGURA 20 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 1B: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA) FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 7 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS TERCEIRA REAÇÃO, ENSAIO 1B

Propriedade	Ensaio 1B		
	Pré-reação	Pós-reação	Variação
Número de fatias	1181	1201	
Tamanho do pixel (μm)	10,06	10,06	
Volume de poros (m^3)	7,17E-07	7,03E-07	-0,37%
Volume de rocha (m^3)	5,38E-07	5,09E-07	-0,91%
Volume de rocha (%)	75,01	72,44	-0,54%
Superfície de poros (m^2)	4,96E-04	4,89E-04	-3,47%
Superfície de rocha (m^2)	2,42E-03	3,85E-03	-26,51%
Razão superfície de rocha / volume (m^{-1})	4504,2	7552,1	-25,83%
Centroide X (m)	1,03E-02	1,03E-02	-0,95%
Centroide Y (m)	9,96E-03	9,79E-03	0,41%
Centroide Z (m)	6,50E-03	6,49E-03	-2,75%
Grau de anisotropia	0,1056	0,1559	-18,36%
Autovalor 1	2,29E-02	5,92E-02	-52,08%
Autovalor 2	2,37E-02	6,45E-02	-53,99%
Autovalor 3	2,56E-02	7,01E-02	-53,34%
Número de objetos	1315	7819	-60,40%
Número de poros fechados	236701	706656	-43,91%
Volume de poros fechados (m^3)	5,01E-09	8,19E-09	-31,03%
Superfície de poros fechados (m^2)	7,17E-04	1,65E-03	-44,75%
Porosidade fechada (%)	0,9226	1,582	-30,11%
Volume de poros abertos (m^3)	1,74E-07	1,86E-07	2,65%
Porosidade aberta (%)	24,29	26,39	3,03%
Volume total de poros (m^3)	1,79E-07	1,94E-07	1,26%
Porosidade total (%)	24,99	27,56	1,64%
Número de Euler	268045	956203	-46,53%
Conectividade	-30029	-241728	60,50%
Densidade de conectividade (m^{-3})	-3,93E+10	-3,44E+11	62,26%

FONTE: O AUTOR (2016)

Destacando-se a redução de volume de rocha de 0,91%, da porosidade fechada de em 30,11%, aumento da porosidade aberta de 3,03% e da porosidade total de 1,64%. A conectividade também teve incremento de 60,50%, a redução de 46,53% no número de Euler reforça esse resultado. A pequena variação de anisotropia demonstra que a forma dos poros pouco se alterou.

Nos ensaios 1A e 1B foram observadas as mesmas tendências. A única propriedade que apresentou variação diferente entre a 1A e 1B foi o volume de poros total, onde na primeira houve uma redução de 3,15% e a segunda um aumento de 1,26%. Dessa forma, pode-se afirmar que nos dois experimentos a porosidade total teve um aumento médio de 2,14%, a conectividade 39,26%, a porosidade aberta de 3,00% e a porosidade fechada decresceu 17,94%.

Esses resultados demonstram que a injeção de CO₂ em rochas carbonáticas na presença de soluções aquosas de baixa concentração iônica provoca aumento de porosidade e conectividade, podendo resultar em recuperação de óleo preso em poros fechados. Nesses ensaios, não foi utilizado nenhuma fonte de perturbação à fase líquida, mais a frente esse efeito será abordado.

No experimento 2A uma solução salina aumentou a presença de íons, principalmente sódio e cálcio. Essa condição é mais próxima à realidade de reservatórios submarinos. Podem-se observar os resultados deste experimento na TABELA 8.

Foi observada a redução no volume total de rocha, 4,56%. Um grande aumento no número de objetos, 121,55%, fato que indica o aumento do número de poros, isso não obrigatoriamente conduz ao aumento de porosidade. A porosidade total apresentou elevação de 5,65%, porém o aumento da porosidade aberta foi menor, 4,63%. O grande destaque é a porosidade fechada que subiu 38,97%, principalmente devido ao aumento de número de poros fechados 60,69%. O número de Euler, principal indicador da conectividade, teve aumento de 67,16% indicando uma redução abrupta no número de conexões entre os poros.

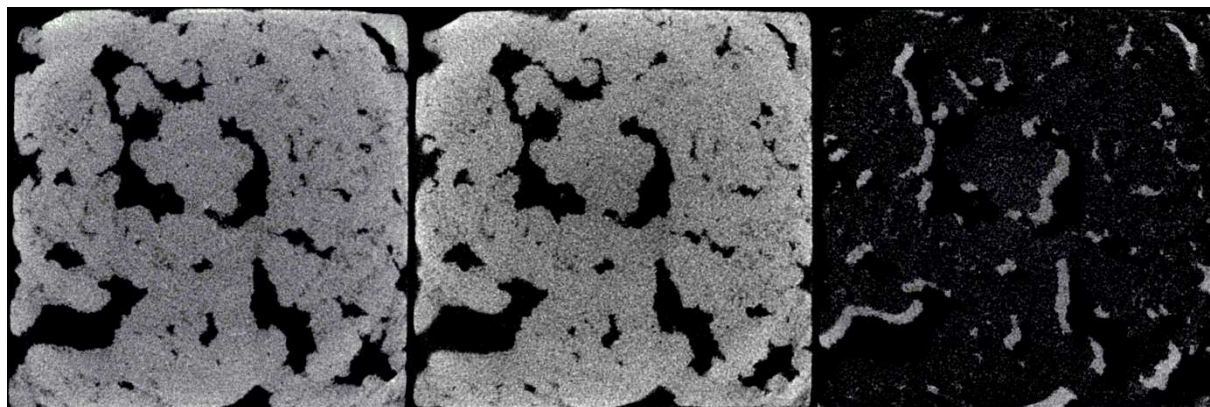


FIGURA 21 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 2A: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA) FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 8 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS A SEGUNDA REAÇÃO, ENSAIO 2A

Propriedade	Ensaio 2A		
	Pré-reação	Pós-reação	Variação
Número de fatias	1185	1181	
Tamanho do pixel (μm)	10,06	10,18	
Volume de poros (m^3)	7,41E-07	7,20E-07	-2,89%
Volume de rocha (m^3)	5,69E-07	5,43E-07	-4,56%
Volume de rocha (%)	76,72	75,41	-1,72%
Superfície de poros (m^2)	5,09E-04	5,13E-04	0,92%
Superfície de rocha (m^2)	2,67E-03	3,30E-03	23,42%
Razão superfície de rocha / volume (m^{-1})	4697,1	6073,0	29,29%
Centroide X (m)	1,02E-02	1,04E-02	2,68%
Centroide Y (m)	1,00E-02	9,92E-03	-0,92%
Centroide Z (m)	6,40E-03	6,69E-03	4,54%
Grau de anisotropia	0,1111	0,1293	16,43%
Autovalor 1	2,80E-02	4,78E-02	71,06%
Autovalor 2	2,98E-02	5,15E-02	72,66%
Autovalor 3	3,15E-02	5,49E-02	74,59%
Número de objetos	1499	3321	121,55%
Número de poros fechados	262613	421995	60,69%
Volume de poros fechados (m^3)	5,45E-09	7,26E-09	33,14%
Superfície de poros fechados (m^2)	8,27E-04	1,30E-03	56,87%
Porosidade fechada (%)	0,9499	1,3201	38,97%
Volume de poros abertos (m^3)	1,67E-07	1,70E-07	1,60%
Porosidade aberta (%)	22,54	23,58	4,63%
Volume total de poros (m^3)	1,72E-07	1,77E-07	2,60%
Porosidade total (%)	23,27	24,59	5,65%
Número de Euler	299918	501330	67,16%
Conectividade	-35806	-76014	-112,29%
Densidade de conectividade (m^{-3})	-4,91E+10	-1,04E+11	-112,00%

FONTE: O AUTOR (2016)

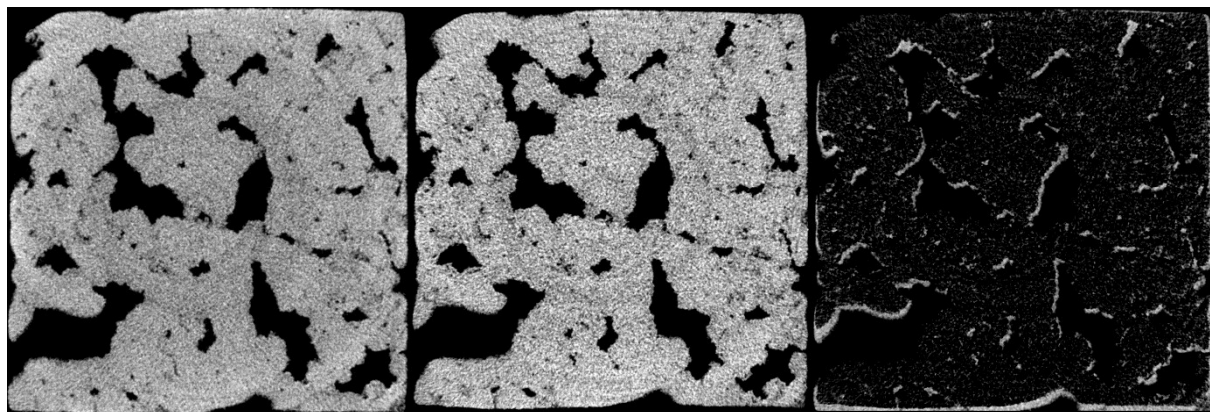


FIGURA 22 - FATIAS TOMOGRAFICAS ENSAIO 2B: ANTES (ESQUERDA), DEPOIS (CENTRO) E ROCHA DISSOLVIDA EM BRANCO (DIREITA) FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 9 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS). ANÁLISE PRÉ-REAÇÃO E APÓS A QUARTA REAÇÃO, ENSAIO 2B

Propriedade	Ensaio 2B		
	Pré-reação	Pré-reação	Variação
Número de fatias	1201	1201	
Tamanho do pixel (μm)	10,06	10,06	
Volume de poros (m^3)	7,17E-07	7,03E-07	-1,93%
Volume de rocha (m^3)	5,38E-07	5,09E-07	-5,28%
Volume de rocha (%)	75,01	72,44	-3,42%
Superfície de poros (m^2)	4,96E-04	4,89E-04	-1,39%
Superfície de rocha (m^2)	2,42E-03	3,85E-03	58,80%
Razão superfície de rocha / volume (m^{-1})	4504,2	7552,1	67,67%
Centroide X (m)	1,03E-02	1,03E-02	-0,42%
Centroide Y (m)	9,96E-03	9,79E-03	-1,75%
Centroide Z (m)	6,50E-03	6,49E-03	-0,29%
Grau de anisotropia	0,1056	0,1559	47,64%
Autovalor 1	2,29E-02	5,92E-02	158,32%
Autovalor 2	2,37E-02	6,45E-02	172,51%
Autovalor 3	2,56E-02	7,01E-02	173,65%
Número de objetos	1315	7819	494,60%
Número de poros fechados	236701	706656	198,54%
Volume de poros fechados (m^3)	5,01E-09	8,19E-09	63,51%
Superfície de poros fechados (m^2)	7,17E-04	1,65E-03	130,29%
Porosidade fechada (%)	0,9226	1,582	71,48%
Volume de poros abertos (m^3)	1,74E-07	1,86E-07	6,54%
Porosidade aberta (%)	24,29	26,39	8,64%
Volume total de poros (m^3)	1,79E-07	1,94E-07	8,13%
Porosidade total (%)	24,99	27,56	10,26%
Número de Euler	268045	956203	256,73%
Conectividade	-30029	-241728	-704,98%
Densidade de conectividade (m^{-3})	-3,93E+10	-3,44E+11	-775,00%

FONTE: O AUTOR (2016)

Os resultados do ensaio 2B, duplicata de 2A, foram dispostos na TABELA 9. Dentre os dados coletados dessa análise destacam-se redução no volume de poros e de rocha de 1,93% e 5,28%, fato já esperado pela redução na massa da amostra rochosa. Aumento expressivo do número de poros fechados 198,54%, aumento da porosidade total de 10,26% e redução acentuada da conectividade dos poros. Conectividades negativas indicam um maior número de poros fechados que de poros interconectados, aqui partiu-se de valores negativos e eles acabaram ficando ainda menores.

Comparando-se os resultados entre 2A e 2B, observa-se novamente que as tendências se confirmam e em alguns itens se intensificam como no caso do número de poros fechados, porosidade total e conectividade.

Dessa maneira, foram considerados os valores de variação média entre os experimentos. Tem-se uma redução média do volume de rocha de 4,92%, aumento médio no número de poros fechados de 129,62%, incremento médio de 48,32% no volume de poros fechados, que refletiu em um aumento médio de 55,23% na porosidade fechada e 7,96% na porosidade total. A conectividade teve redução de 408,64% na média.

Observando esses dados e somado ao fato de que a rocha diminuiu de volume e massa, fica clara a sua dissolução, porém, observa-se um grande aumento na quantidade de poros fechados. Dessa maneira, pode-se avaliar que a dissolução, nessas condições, ocorre preferencialmente nos poros maiores e interconectados. No entanto, a precipitação ocorre preferencialmente em poros menores, resultando assim na redução da conectividade da porosidade. Esse efeito é altamente indesejado na EOR.

A fim de facilitar a compreensão da evolução das características físicas da rocha, todas as variações dos quatro experimentos estão condensadas na TABELA 10.

TABELA 10 - RESUMO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES POR MCT EM RESOLUÇÃO MÉDIA (PIXEL DE 10 MICROMETROS) APRESENTADOS NA FORMA DE VARIAÇÃO ABSOLUTA DE CADA PROPRIEDADE ANALISADA.

Propriedade	Ensaio 1A	Ensaio 2A	Ensaio 1B	Ensaio 2B
Volume de poros (m ³)	-4,43E-08	-2,14E-08	-2,69E-09	-1,38E-08
Volume de rocha (m ³)	-3,87E-08	-2,59E-08	-4,93E-09	-2,84E-08
Volume de rocha (%)	-5,99E-01	-1,32E+00	-4,04E-01	-2,56E+00
Superfície de poros (m ²)	-2,31E-05	4,68E-06	-1,78E-05	-6,87E-06
Superfície de rocha (m ²)	-2,66E-04	6,25E-04	-8,74E-04	1,42E-03
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	-1,38E+02	1,38E+03	-1,57E+03	3,05E+03
Centroide X (m)	-8,95E-05	2,73E-04	-9,87E-05	-4,35E-05
Centroide Y (m)	9,94E-06	-9,25E-05	4,09E-05	-1,74E-04
Centroide Z (m)	-1,34E-04	2,91E-04	-1,84E-04	-1,86E-05
Grau de anisotropia	-1,39E-02	1,83E-02	-2,38E-02	5,03E-02
Autovalor 1	-7,10E-04	1,99E-02	-2,49E-02	3,63E-02
Autovalor 2	-1,17E-03	2,17E-02	-2,78E-02	4,09E-02
Autovalor 3	-1,31E-03	2,35E-02	-2,93E-02	4,45E-02
Número de objetos	-3,73E+02	1,82E+03	-2,01E+03	6,50E+03
Número de poros fechados	-4,19E+04	1,59E+05	-1,85E+05	4,70E+05
Volume de poros fechados (m ³)	-7,31E-10	1,81E-09	-2,25E-09	3,18E-09
Superfície de poros fechados (m ²)	-1,29E-04	4,70E-04	-5,81E-04	9,34E-04
Porosidade fechada (%)	-5,81E-02	3,70E-01	-3,98E-01	6,59E-01
Volume de poros abertos (m ³)	-4,87E-09	2,68E-09	4,49E-09	1,14E-08
Porosidade aberta (%)	6,51E-01	1,04E+00	7,15E-01	2,10E+00
Volume total de poros (m ³)	-5,60E-09	4,48E-09	2,24E-09	1,46E-08
Porosidade total (%)	5,99E-01	1,32E+00	4,04E-01	2,56E+00
Número de Euler	-5,01E+04	2,01E+05	-2,33E+05	6,88E+05
Conectividade	7,87E+03	-4,02E+04	4,60E+04	-2,12E+05
Densidade de conectividade (m ⁻³)	9,82E+09	-5,50E+10	6,48E+10	-3,05E+11

FONTE: O AUTOR (2017)

A evolução do volume da amostra foi apresentada na *FIGURA 23*. Pode-se observar que em todas as reações a rocha teve seu volume reduzido, confirmando a dissolução do carbonato de cálcio nas condições empregadas. Também é possível observar uma redução mais acentuada nos experimentos de baixa concentração iônica, 1A e 1B.

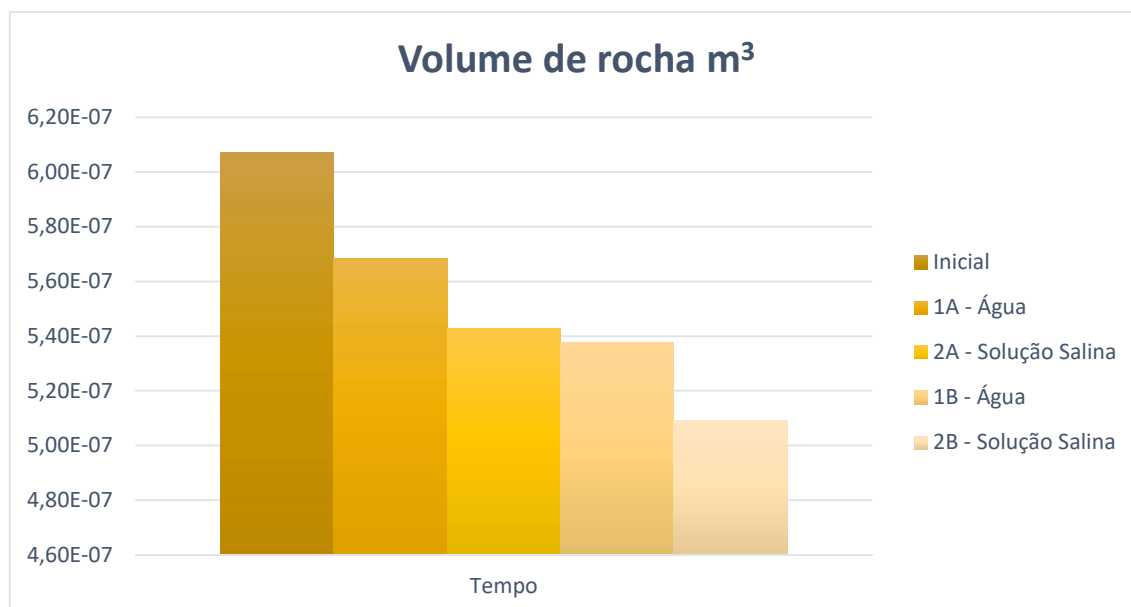


FIGURA 23 - EVOLUÇÃO DO VOLUME DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. FONTE: O AUTOR (2016)

Para a avaliação da variação da porosidade global na amostra foi construído o gráfico que apresenta sua evolução ao longo dos experimentos. Pode-se observar na FIGURA 24 que a porosidade global sempre aumentou em relação ao seu valor inicial. Este efeito é desejado em reservatórios de petróleo por aumentar a recuperação de óleo na rocha carbonática.

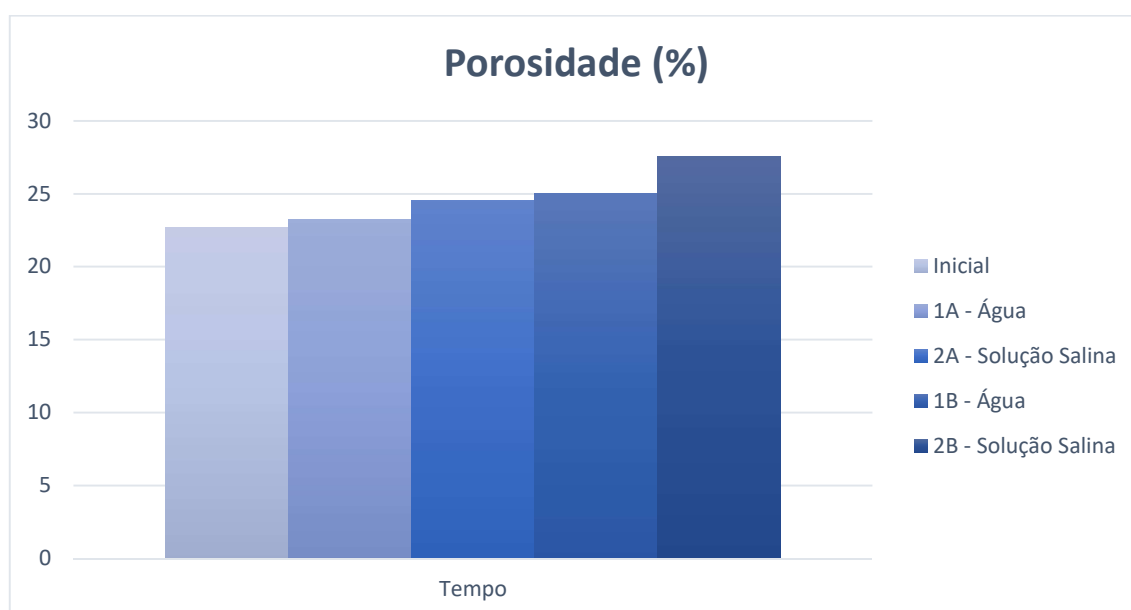


FIGURA 24 - POROSIDADE GLOBAL DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. FONTE: O AUTOR (2016)

Os valores iniciais e finais encontrados para a porosidade fechada em cada um dos ensaios foram utilizados para construir o gráfico da FIGURA 25. Consegue-se perceber que a porosidade fechada diminui consideravelmente quando a reação é conduzida em baixa concentração de íons. Já no caso de reação em concentração iônica elevada o efeito é o oposto, resultando no aumento no número de poros não interligados.

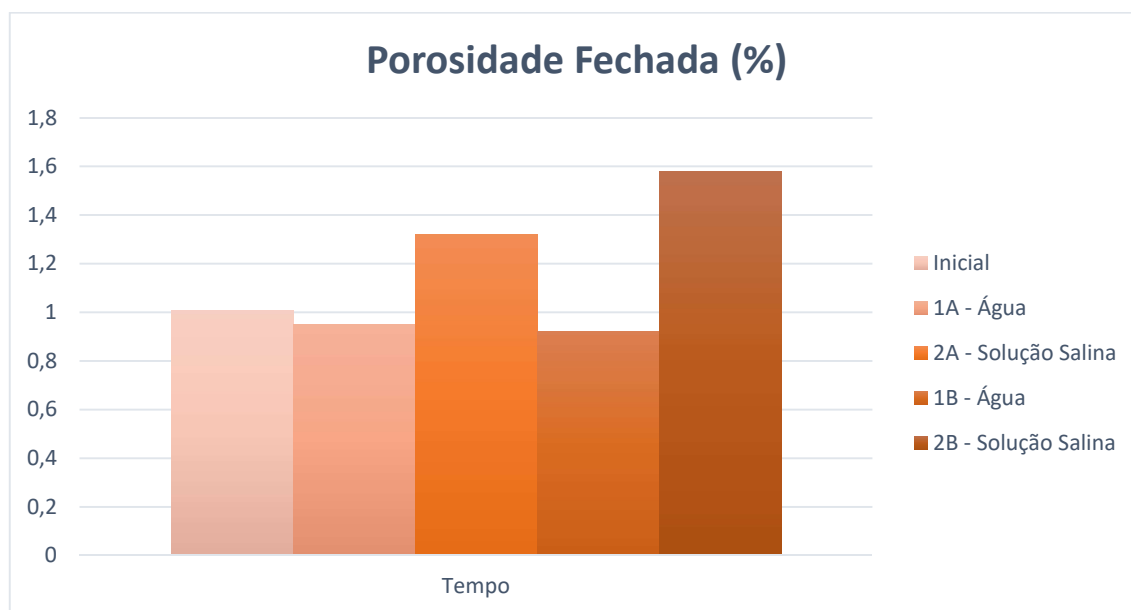


FIGURA 25 - POROSIDADE FECHADA DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. FONTE: O AUTOR (2016)

Da mesma forma, a porosidade aberta foi plotada e pode ser observada na FIGURA 26. Essa porosidade tem como característica principal a interligação entre os poros, e é diretamente proporcional à permeabilidade da rocha. Pode-se concluir que em qualquer uma das condições utilizadas nos ensaios essa porosidade aumentou. Consequentemente, houve um aumento na permeabilidade da rocha, o que pode resultar em um aumento de recuperação de óleo retido.

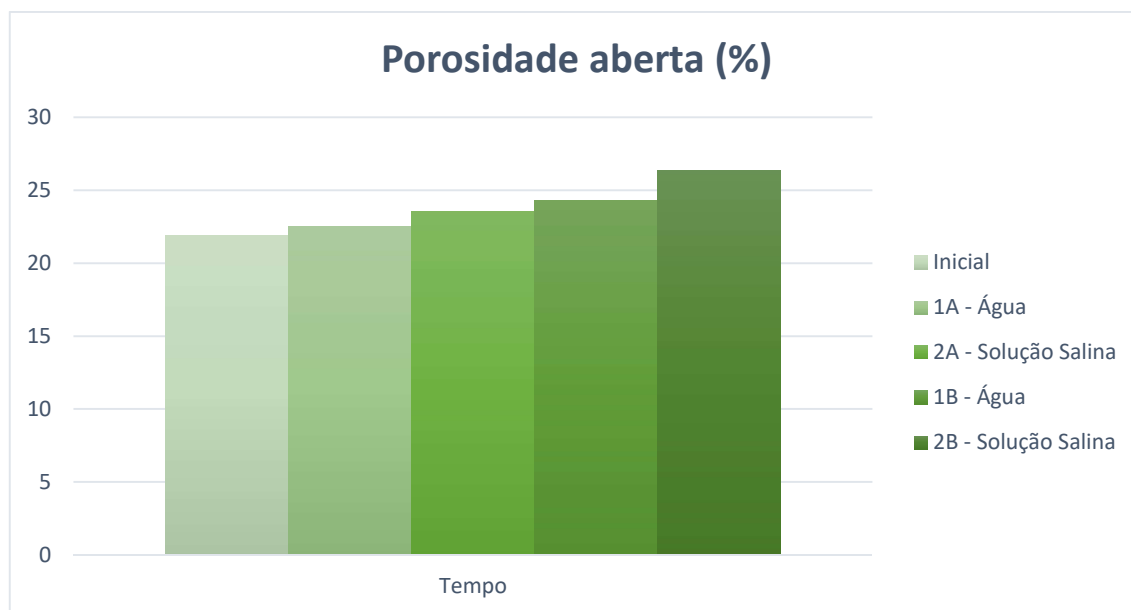


FIGURA 26 - POROSIDADE ABERTA DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. FONTE: O AUTOR (2016)

Com finalidade de comparar graficamente e melhorar a percepção dos efeitos provenientes de cada experimento, foi construída a FIGURA 27. Nessa figura pode-se observar a evolução dos três tipos de porosidade: global, aberta e fechada. No eixo principal encontra-se a escala utilizada para as porosidades global e aberta, já a porosidade fechada utiliza escala menor, escala essa do eixo secundário.

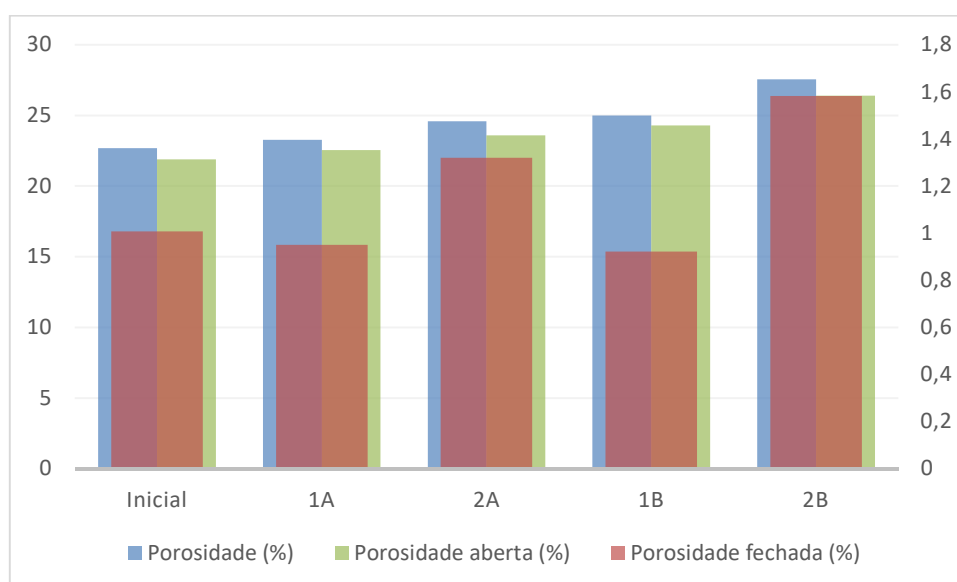


FIGURA 27 - SOBREPOSIÇÃO DAS TRÊS POROSIDADES (GLOBAL, ABERTA E FECHADA) DA AMOSTRA ROCHOSA EM ORDEM CRONOLÓGICA NOS EXPERIMENTOS SEM AGITAÇÃO. POROSIDADE FECHADA NA ESCALA DO EIXO SECUNDÁRIO. FONTE: O AUTOR (2016)

Essa figura resume bem os efeitos observados nessa etapa dos experimentos, observa-se que as porosidades global e aberta aumentam sempre, independente da maior ou menor presença de íons no meio reacional. No entanto, a porosidade fechada tem aumento considerável quando a composição do meio reacional é rica em íons. Essa consequência é proveniente da precipitação de carbonatos nos poros de menor dimensão, tendendo assim a fechar conexões entre os mesmos. Assim, a porosidade global aumenta, devido a dissolução da rocha em poros maiores, mas a conectividade tende a cair drasticamente.

Como as análises não podem ser realizadas sob pressão a etapa de despressurização do sistema pode ter impacto nos fenômenos observados. Durante a despressurização a concentração de dióxido de carbono, na fase líquida, cai e resulta em aumento do pH. Como já abordado na revisão bibliográfica migrando então para faixas de pH que favorecem a precipitação de carbonatos na amostra. Essa precipitação ocorre principalmente nos poros menores. O pH final das reações ficou na faixa de 6,31 até 7,18.

4.2. ENSAIOS COM AGITAÇÃO MECÂNICA

Foram realizados seis ensaios nessa etapa, quatro com a presença de rocha e dois do tipo branco. Os resultados, da mesma forma que a etapa anterior, serão dispostos em dois blocos. No primeiro os resultados químicos, referentes às análises realizadas na fase líquida da reação, e o segundo bloco com as análises físicas, obtidas por tratamento da microtomografia da rocha.

4.2.1. Análises químicas

No experimento A1 foram utilizados 76,6992 g de água deionizada tipo 1 e 25,4309 g de CO₂ a 110 bar, quantidade necessária para pressurizar o sistema a 100 bar. Ao final do tempo de reação o aquecimento e sistema de agitação foram desligados e foi conduzida despressurização com taxa média de -4,66 bar/min. A amostra final coletada foi de 67,5864 g.

No experimento A2 foram utilizados 74,0458 g de água deionizada tipo 1 e 31,06 g de CO₂ a 210 bar, quantidade necessária para pressurizar o sistema em 200 bar. Ao final do tempo de reação o aquecimento e sistema de agitação foram desligados e foi conduzida despressurização com taxa média de -11,16 bar/min. A amostra final coletada foi de 71,3363 g.

Na TABELA 11 estão dispostos os resultados das análises químicas dos ensaios A1 e A2. Experimentos que utilizaram água deionizada como fase líquida.

A variação de pH e condutividade são de mesma ordem de grandeza, logo agitação, na intensidade empregada, não teve influência direta nessas variáveis. A dissolução da rocha foi maior em A2, efeito esperado, pois o aumento da pressão conduz a um aumento de solubilidade do CO₂ (SPYCHER et al. 2003) resultando em redução de pH no meio reacional. Durante o experimento A2 ocorreu uma redução de pressão, possivelmente devido a um vazamento no selo do eixo do agitador, esse fato conduziu a um desvio grande no valor da pressão do experimento.

TABELA 11 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM BAIXA PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA

	A1			A2		
Temperatura (°C)	60,9 ± 0,426			59,9 ± 0,282		
Pressão (bar)	92,9 ± 5,68			143,6 ± 25,4 ¹		
Tempo de Reação	04:00			04:00		
Agitação (rpm)	50			50		
	Inicial	Final	Variação	Inicial	Final	Variação
Ph	4,91	6,09	24%	5,26	6,12	16%
Condutividade (µS/cm a 25 °C)	21,16	985,00	4555%	14,54	1011,00	6853%
[Ca⁺] (mg/l)	0,47	61,945	13080%	1,27	72,05	5573%
[Fe] (mg/l)	0,12	149,115	124163%	0,41	10,465	2452%
[Mg²⁺] (mg/l)	0,05	1,36	2620%	0,055	1,615	2836%
[Na⁺] (mg/l)	0,75	1,095	46%	0,75	1,305	74%
Massa Rocha (g)	1,7670	1,7570	-0,57%	1,9891	1,9554	-1,69%

FONTE: O AUTOR (2017)

Nessa etapa também foram realizados ensaios sem a presença da rocha, visando avaliar a resposta natural do sistema (vaso, suporte de amostra e agitador) às condições experimentais utilizadas. Os dados estão dispostos na TABELA 12.

¹Ocorreu um problema de vedação no reator, a pressão do meio reacional estabilizou apenas em valores inferiores à 143,63 bar.

TABELA 12 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM BAIXA PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA SEM AMOSTRA ROCHOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA

	Branco 100			Branco 200		
Temperatura (°C)	60,0 ± 0,555			60,0 ± 0,000		
Pressão (bar)	104,8 ± 2,21			130,7 ± 8,63		
Tempo de Reação	04:00			04:00		
Agitação (rpm)	100			400		
	Inicial	Final	Variação	Inicial	Final	Variação
pH	7,77	6,22	-19%	6,77	5,40	-20%
Condutividade (µS/cm a 25 °C)	6,26	141,1	2153%	11,28	188,6	1571%
[Ca ⁺] (mg/l)	0,29	3,55	1124%	0,505	6,53	1193%
[Fe] (mg/l)	0,02	3,015	14975%	0,025	44,58	178220%
[Mg ²⁺] (mg/l)	0,075	0,38	406%	0,075	1,235	1546%
[Na ⁺] (mg/l)	0,905	1,66	83%	1,05	5,24	399%

FONTE: O AUTOR (2017)

As velocidades de agitação foram mantidas em patamares superiores aos utilizados nos experimentos. Esse procedimento foi adotado com a finalidade de maximizar o efeito da agitação, facilitando assim sua percepção nas análises. Assim como os brancos dos experimentos sem agitação, o pH tende a reduzir, efeito oposto ao observado nos experimentos com rocha. Os incrementos na concentração dos cátions são menos expressivos que os observados nos experimentos.

Os experimentos S1 e S2, visam avaliar os efeitos decorrentes da adição de íons ao meio reacional. Para tanto foi utilizada uma solução salina com concentrações de 0,9964 mol/l e 0,0300 mol por litro de NaCl e CaCl₂.2H₂O respectivamente como fase líquida da reação.

No experimento S1, foram utilizados 74,5230 g de solução salina e 27,5745 g de CO₂ a 110 bar, quantidade necessária para pressurizar o sistema em 100 bar. Ao final do tempo de reação o aquecimento e sistema de agitação foram desligados e foi conduzida despressurização com taxa média de -6,89 bar/min. A amostra final coletada foi de 68,2876 g.

No experimento S2 foram utilizados 75,1432 g de solução salina e 34,6784 g de CO₂ a 210 bar, quantidade necessária para pressurizar o sistema em 200 bar. Ao final do tempo de reação o aquecimento e sistema de agitação foram desligados e foi conduzida despressurização com taxa média de -5,30 bar/min. A amostra final coletada foi de 73,7987 g. Os resultados das análises químicas do meio reacional estão dispostos na TABELA 13.

TABELA 13 - RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DOS ENSAIOS COM PRESENÇA DE ÍONS NA FASE AQUOSA COM AGITAÇÃO MECÂNICA

	S1			S2		
Temperatura (°C)	59,7 ± 0,683			59,7 ± 0,683		
Pressão (bar)	105,1 ± 2,60			193,0 ± 4,52		
Tempo de Reação	04:00			04:00		
Agitação (rpm)	50			50		
	Inicial	Final	Variação	Inicial	Final	Variação
pH	4,59	5,78	25,93%	4,07	5,87	44,23%
Condutividade (mS/cm a 25 °C)	83,6	88,35	5,68%	84,51	84,69	0,21%
[Ca⁺] (mg/l)	71,285	73,57	3,21%	73,885	75,775	2,56%
[Fe] (mg/l)	0,02	34,125	170525%	0,035	1,55	4329%
[Mg²⁺] (mg/l)	0,075	1,29	1620%	0,11	1,47	1236%
[Na⁺] (mg/l)	635,01	630,705	-0,68%	641,02	632,32	-1,36%
Massa Rocha (g)	1,6965	1,6496	-2,76%	1,8834	1,8302	-2,82%

FONTE: O AUTOR (2017)

Em ambos os ensaios a tendência de elevação de pH é mantida, porém o mesmo se estabiliza em valores menores quando comparados aos ensaios utilizando água deionizada tipo 1. A condutividade aumenta com menor intensidade, indicando que houve dissolução da rocha, porém o aumento na concentração dos íons não é tão relevante devido aos valores iniciais da solução. A massa de rocha reduziu em média 2,79% valor mais expressivo, que nos experimentos A1 e A2.

4.2.2. Análises físicas das rochas

As cinco amostras de rocha foram submetidas a microtomografia de raio-X antes e após as reações, as imagens obtidas foram analisadas com o auxílio dos softwares descritos no procedimento. Essa análise gerou uma série de resultados sobre a morfologia e características, de cada amostra, pré e pós cada reação. Para cada par de análises foi calculada a variação percentual das propriedades.

Os resultados apresentados aqui, também foram obtidos utilizando resolução média do microtomógrafo, pois otimiza o tempo de máquina sem trazer perdas significativas à análise. Lembrando que as análises são comparativas, logo tanto as análises do antes, quanto as do após reação tem as mesmas definições e padrões de binarização.

Os resultados serão apresentados por experimento. Cada experimento recebeu três análises, uma utilizando como volume de interesse toda a amostra, uma que utilizou como VOI apenas a parte exposta e finalmente a análise que teve o VOI definido pela fração de rocha que ficou protegida dentro do suporte.

Os resultados do ensaio A1 estão dispostos nas TABELAS 14, 15 e 16, que apresentam os resultados para a amostra toda, exposta e não exposta respectivamente.

Em todas as análises foram detectadas variações com mesma tendência, pode-se destacar a redução de porosidade total média de 20,98%. A superfície rochosa também apresentou redução na mesma escala. Pode-se então avaliar que dissolução da rocha foi homogênea e não apresentou características de formação de caminhos preferenciais, principalmente pela pequena variação no grau de anisotropia.

O aumento do volume pode ser creditado a precipitação que ocorreu durante a despressurização, essa precipitação ocorreu de maneira mais uniforme gerando um grande aumento no número de poros fechados. Nesse quesito pode-se destacar que a porosidade fechada e volume de poros fechados apresentaram maior incremento na região da rocha que estava protegida pelo suporte com valores de 61,10% e 76,58% respectivamente. O aumento no número de Euler indica que a conectividade se reduziu, porém, esse efeito é muito mais importante na fração exposta da rocha.

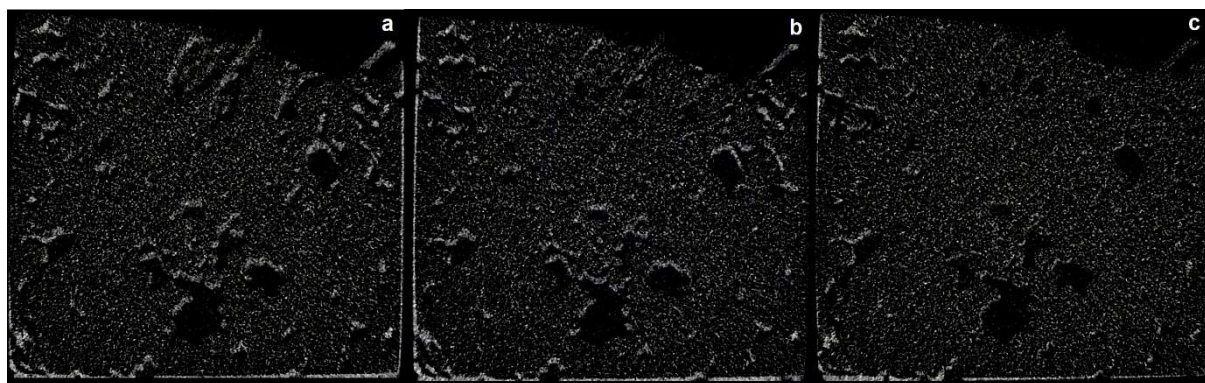


FIGURA 28 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO A1. a) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. b) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. c) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA. FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 14 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA TODA A ROCHA

	Total		
	Antes	Após	Variação
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	7,55E-07	7,28E-07	-3,56%
Volume de rocha (m ³)	5,36E-07	5,62E-07	4,84%
Volume de rocha (%)	70,98	77,17	8,72%
Superfície de poros (m ²)	5,07E-04	4,95E-04	-2,37%
Superfície de rocha (m ²)	1,55E-02	1,20E-02	-22,85%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	28966	21313	-26,42%
Centroide X (m)	1,01E-02	7,26E-03	-27,84%
Centroide Y (m)	1,10E-02	5,85E-03	-46,85%
Centroide Z (m)	5,55E-02	5,59E-02	0,75%
Grau de anisotropia	0,3712	0,3620	-2,47%
Autovalor 1	4,278	2,384	-44,27%
Autovalor 2	6,583	3,600	-45,32%
Autovalor 3	6,803	3,737	-45,07%
Número de poros fechados	238686	359131	50,46%
Volume de poros fechados (m ³)	7,24E-09	1,22E-08	69,13%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,33E-03	2,19E-03	64,20%
Porosidade fechada (%)	1,33	2,13	60,01%
Volume de poros abertos (m ³)	1,19E+08	8,66E+07	-27,30%
Porosidade aberta (%)	28,06	21,16	-24,62%
Volume total de poros (m ³)	2,19E-07	1,66E-07	-24,12%
Porosidade total (%)	29,02	22,83	-21,32%
Número de Euler	-141356	322140	327,89%
Conectividade	409323	72199	-82,36%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	5,39E+11	1,01E+11	-81,25%

FONTE: O AUTOR (2017)

Em todos os VOIs analisados a conectividade da porosidade reduziu-se, porém, na porção de rocha menos exposta à fase líquida essa redução foi consideravelmente menor. Enquanto na parte exposta a redução da conectividade foi de 86,73% para a parte protegida a redução foi de 76,89%, valor ainda bastante expressivo. De maneira geral, os efeitos mecânicos de compressão podem ser mais importantes quando existe uma agitação. Essa agitação diminui os gradientes de concentração no meio líquido.

TABELA 15 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA

	Exposta		Variação
	Antes	Após	
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	3,49E-07	3,52E-07	0,63%
Volume de rocha (m ³)	2,56E-07	2,77E-07	8,03%
Volume de rocha (%)	73,39	78,78	7,35%
Superfície de poros (m ²)	3,18E-04	3,17E-04	-0,27%
Superfície de rocha (m ²)	7,10E-03	5,64E-03	-20,52%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	27696	20377	-26,42%
Centroide X (m)	7,31E-03	4,63E-03	-36,67%
Centroide Y (m)	1,11E-02	5,96E-03	-46,51%
Centroide Z (m)	5,55E-02	5,59E-02	0,72%
Grau de anisotropia	0,3821	0,3708	-2,94%
Autovalor 1	0,673	0,436	-35,20%
Autovalor 2	1,045	0,671	-35,79%
Autovalor 3	1,089	0,693	-36,36%
Número de poros fechados	120658	184090	52,57%
Volume de poros fechados (m ³)	3,76E-09	6,51E-09	73,13%
Superfície de poros fechados (m ²)	6,89E-04	1,16E-03	67,77%
Porosidade fechada (%)	1,44	2,30	58,88%
Volume de poros abertos (m ³)	5,01E+07	3,83E+07	-23,68%
Porosidade aberta (%)	25,54	19,37	-24,16%
Volume total de poros (m ³)	9,30E-08	7,46E-08	-19,76%
Porosidade total (%)	26,61	21,22	-20,27%
Número de Euler	-28967	179228	718,73%
Conectividade	161270	21399	-86,73%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	4,61E+11	1,10E-04	-100,00%

FONTE: O AUTOR (2017)

TABELA 16 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A1 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA

	Não exposta		
	Antes	Após	Variação
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	4,03E-07	4,00E-07	-0,79%
Volume de rocha (m ³)	2,77E-07	3,02E-07	8,81%
Volume de rocha (%)	68,81	75,47	9,68%
Superfície de poros (m ²)	3,39E-04	3,36E-04	-0,80%
Superfície de rocha (m ²)	8,54E-03	6,75E-03	-20,99%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	30815	22375	-27,39%
Centroide X (m)	1,25E-02	9,65E-03	-22,68%
Centroide Y (m)	1,09E-02	5,83E-03	-46,60%
Centroide Z (m)	5,55E-02	5,59E-02	0,73%
Grau de anisotropia	0,3745	0,3702	-1,17%
Autovalor 1	1,363	0,768	-43,67%
Autovalor 2	2,127	1,182	-44,44%
Autovalor 3	2,179	1,219	-44,06%
Número de poros fechados	113803	183281	61,05%
Volume de poros fechados (m ³)	3,32E-09	5,86E-09	76,58%
Superfície de poros fechados (m ²)	6,17E-04	1,06E-03	72,33%
Porosidade fechada (%)	1,18	1,90	61,10%
Volume de poros abertos (m ³)	6,87E+07	5,18E+07	-24,65%
Porosidade aberta (%)	30,36	23,06	-24,05%
Volume total de poros (m ³)	1,26E-07	9,80E-08	-21,98%
Porosidade total (%)	31,19	24,53	-21,36%
Número de Euler	-123629	144642	217,00%
Conectividade	255499	59036	-76,89%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	6,35E+11	1,46E+11	-76,99%

FONTE: O AUTOR (2016)

Os resultados desse ensaio são de difícil previsão, isso é devido à dificuldade de avaliar quais mecanismos são predominantes nas condições experimentais, porém ele colabora com o modelo proposto por Machado (2015), que afirma que a velocidade do fluido altera os perfis de dissolução. Nos experimentos onde não havia agitação a tendência de formação de caminho preferencial foi observada, no entanto, na presença de agitação essa tendência não se repetiu.

Os resultados do ensaio A2 estão dispostos nas TABELAS 17, 18 e 19, que apresentam os resultados para a amostra toda, exposta e não exposta respectivamente.

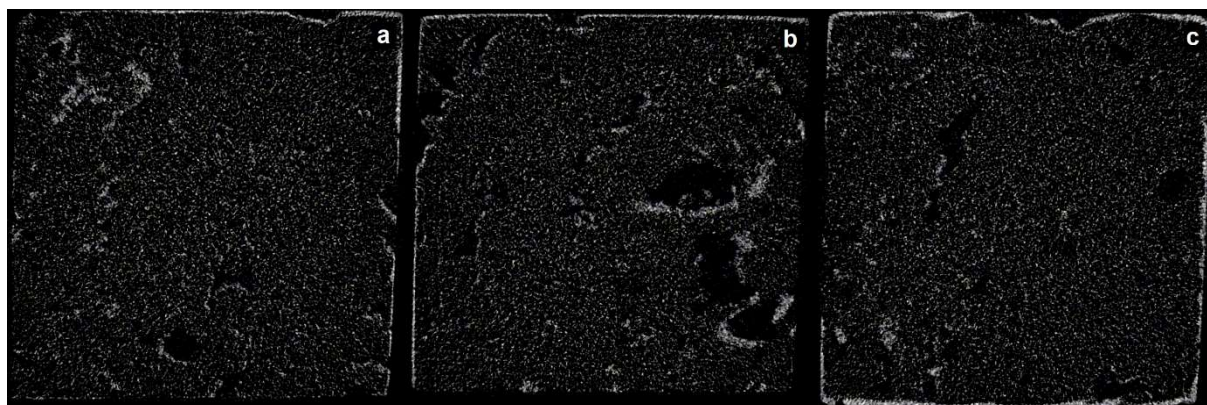


FIGURA 29 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO A2. a) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. b) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. c) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA. FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 17 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA TODA A ROCHA

Propriedade	Total		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	7,92E-07	7,54E-07	-4,79%
Volume de rocha (m ³)	6,22E-07	6,31E-07	1,41%
Volume de rocha (%)	78,63	83,74	6,50%
Superfície de poros (m ²)	5,21E-04	5,05E-04	-3,06%
Superfície de rocha (m ²)	1,52E-02	1,15E-02	-24,59%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	24432	18168	-25,64%
Centroide X (m)	7,98E-03	7,59E-03	-4,81%
Centroide Y (m)	9,22E-03	7,54E-03	-18,26%
Centroide Z (m)	4,37E-02	4,42E-02	1,03%
Grau de anisotropia	0,3754	0,3648	-2,81%
Autovalor 1	3,291	1,868	-43,23%
Autovalor 2	5,004	2,805	-43,94%
Autovalor 3	5,268	2,941	-44,17%
Número de poros fechados	337261	451601	33,90%
Volume de poros fechados (m ³)	1,09E-08	1,59E-08	46,06%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,97E-03	2,85E-03	44,57%
Porosidade fechada (%)	1,72	2,46	42,96%
Volume de poros abertos (m ³)	8,89E+07	5,99E+07	-32,63%
Porosidade aberta (%)	20,00	14,15	-29,24%
Volume total de poros (m ³)	1,69E-07	1,23E-07	-27,57%
Porosidade total (%)	21,37	16,26	-23,93%
Número de Euler	116354	482947	315,07%
Conectividade	238744	-9574	-104,01%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	5,40E-04	-2,00E-05	-103,70%

FONTE: O AUTOR (2017)

Quando comparado os VOIs da rocha toda antes e após a reação encontra-se um aumento do volume rochoso de 1,41%. Essa mesma variável apresentou resultados consideravelmente diferentes entre a análise da fração exposta e não

exposta, sendo que houve um aumento de 3,94% para a primeira e uma redução de 1,87% na fração não exposta. Corroborando a tese de ocorrência de precipitação no processo de despressurização, onde a rocha protegida sofre menor influência desse efeito.

TABELA 18 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA

Propriedade	Exposta		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	3,24E-07	3,17E-07	-2,05%
Volume de rocha (m ³)	2,54E-07	2,64E-07	3,94%
Volume de rocha (%)	78,45	83,25	6,12%
Superfície de poros (m ²)	3,11E-04	3,06E-04	-1,67%
Superfície de rocha (m ²)	6,18E-03	4,92E-03	-20,41%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	24286	18597	-23,43%
Centroide X (m)	7,92E-03	7,50E-03	-5,32%
Centroide Y (m)	9,25E-03	7,57E-03	-18,16%
Centroide Z (m)	4,65E-02	4,68E-02	0,63%
Grau de anisotropia	0,3401	0,3196	-6,01%
Autovalor 1	1,728	1,062	-38,55%
Autovalor 2	2,495	1,486	-40,43%
Autovalor 3	2,618	1,560	-40,40%
Número de poros fechados	139396	185759	33,26%
Volume de poros fechados (m ³)	4,31E-09	6,23E-09	44,59%
Superfície de poros fechados (m ²)	7,84E-04	1,13E-03	43,74%
Porosidade fechada (%)	1,67	2,30	38,21%
Volume de poros abertos (m ³)	3,68E+07	2,64E+07	-28,38%
Porosidade aberta (%)	20,22	14,78	-26,88%
Volume total de poros (m ³)	6,98E-08	5,32E-08	-23,88%
Porosidade total (%)	21,55	16,75	-22,28%
Número de Euler	54725	194814	255,99%
Conectividade	92247	458	-99,50%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	5,10E-04	0,00E+00	-100,00%

FONTE: O AUTOR (2017)

A porosidade fechada apresentou aumento em todas as análises, com aumento médio de 42,64%. Entretanto, a porosidade aberta apresentou decréscimo médio de 28,92%. A porosidade total reduziu-se em média 23,74%. É perceptível o aumento do número de poros fechado, que foi 33,26% na fração exposta da amostra e 32,32% na fração protegida. Fato esse confirmado pelo aumento no valor do número de Euler. Nos ensaios utilizando água como fase líquida, observa-se uma pequena redução no grau de anisotropia, indicio que a morfologia dos poros foi pouco alterada.

TABELA 19 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO A2 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA

Propriedade	Não exposta		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	4,67E-07	4,30E-07	-8,07%
Volume de rocha (m ³)	3,68E-07	3,61E-07	-1,87%
Volume de rocha (%)	78,74	84,06	6,75%
Superfície de poros (m ²)	3,78E-04	3,58E-04	-5,16%
Superfície de rocha (m ²)	9,15E-03	6,62E-03	-27,61%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	24858	18337	-26,23%
Centroide X (m)	8,01E-03	7,70E-03	-3,92%
Centroide Y (m)	9,20E-03	7,50E-03	-18,50%
Centroide Z (m)	4,18E-02	4,22E-02	1,02%
Grau de anisotropia	0,3601	0,3405	-5,45%
Autovalor 1	2,479	1,421	-42,68%
Autovalor 2	3,684	2,059	-44,12%
Autovalor 3	3,875	2,155	-44,39%
Número de poros fechados	195706	258963	32,32%
Volume de poros fechados (m ³)	6,31E-09	9,16E-09	45,17%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,15E-03	1,64E-03	43,24%
Porosidade fechada (%)	1,69	2,47	46,75%
Volume de poros abertos (m ³)	5,23E+07	3,33E+07	-36,23%
Porosidade aberta (%)	19,91	13,81	-30,63%
Volume total de poros (m ³)	9,94E-08	6,85E-08	-31,06%
Porosidade total (%)	21,26	15,94	-25,01%
Número de Euler	54224	276420	409,77%
Conectividade	151898	-5283	-103,48%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	5,80E-04	-2,00E-05	-103,45%

FONTE: O AUTOR (2017)

De maneira geral, essa condição é propícia a dissolução da rocha, porém, ela ocorre de forma não desejada nos processos de EOR, pois diminui a porosidade aberta e reduz drasticamente a conectividade entre os poros. Sendo assim a tendência é de formar uma rocha mais compacta. Essas condições podem ser desejadas à CCS, devido ao aumento do volume de poros fechados, consequentemente aumentando a porosidade fechada da rocha. Esses efeitos podem, juntos, criar uma condição propícia ao armazenamento de dióxido de carbono, reduzindo o risco de vazamentos.

Em ambos os ensaios com baixa presença de íons e sob agitação, mesmo com faixas de pressão diferentes, apresentaram resultados de redução de porosidade

global, aumento de porosidade fechada, redução de conectividade e aumento no número de Euler.

Para o ensaio S1, foram elaboradas as TABELAS 20, 21 e 22, que apresentam os resultados para a amostra toda, frações exposta e não exposta respectivamente. Esse ensaio utiliza solução salina como fase líquida e pressão de 100 bar.

Percebe-se uma redução na porosidade total de 18,02%, um aumento de porosidade fechada de 64,99% e o maior destaque é para a acentuada redução da conectividade dos poros. A conectividade partiu de 261076 e atingiu -14139, o valor negativo indica, que nessa amostra, há uma maior quantidade de poros fechados em comparação aos poros interconectados.

Destacam-se, nesse ensaio, os aumentos do número de poros fechados que são de 9,02%, 21,52% e 9,36% na amostra toda, fração exposta e fração exposta respectivamente. Percebe-se que nas condições de reação existe o fechamento de poros, conduzindo a um aumento de porosidade fechada. Esse efeito é mais acentuado na porção de rocha exposta à solução salina. A porosidade também reduziu em todos os VOIs, porém, a redução é menor na rocha protegida pelo suporte.

Todas as análises indicam que o grau de anisotropia aumentou em média 146,77%. O que indica que os processos de dissolução e precipitação alteraram significativamente a forma dos poros. Inicialmente, a amostra apresentava um baixo grau de anisotropia, indicando pouca variação na forma dos poros. O fechamento de ramificações por deposição de carbonato resulta em poros mais alongados, aumentando essa variável.

O número de Euler apresentou aumento nas três análises, todavia, o aumento no VOI da rocha exposta é muito maior que nos outros VOI. Esse resultado indica que a agitação tem forte influência nas reações de dissolução e precipitação.

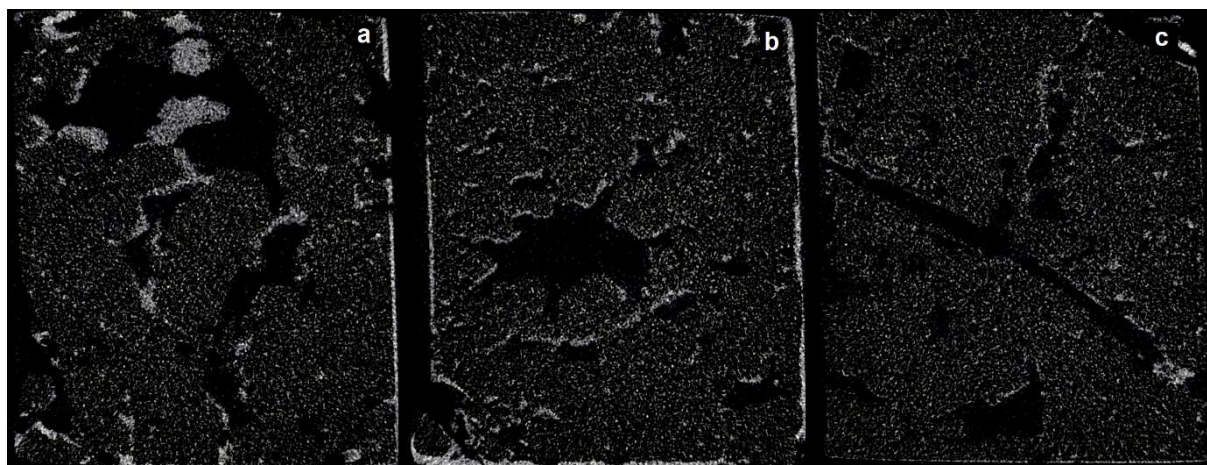


FIGURA 30 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO S1. a) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. b) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. c) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA. FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 20 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA TODA A ROCHA

Propriedade	Total		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	7,57E-07	6,79E-07	-10,29%
Volume de rocha (m ³)	5,38E-07	5,18E-07	-3,72%
Volume de rocha (%)	71,10	76,31	7,32%
Superfície de poros (m ²)	5,06E-04	4,71E-04	-6,90%
Superfície de rocha (m ²)	1,49E-02	9,25E-03	-37,77%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	27619	17853	-35,36%
Centroide X (m)	8,06E-03	7,41E-03	-8,16%
Centroide Y (m)	8,07E-03	7,26E-03	-10,06%
Centroide Z (m)	3,17E-02	3,20E-02	0,92%
Grau de anisotropia	0,1522	0,3473	128,18%
Autovalor 1	4,842	1,689	-65,11%
Autovalor 2	5,457	2,467	-54,79%
Autovalor 3	5,712	2,588	-54,69%
Número de poros fechados	355408	387462	9,02%
Volume de poros fechados (m ³)	9,03E-09	1,45E-08	60,60%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,78E-03	2,52E-03	41,55%
Porosidade fechada (%)	1,65	2,72	64,99%
Volume de poros abertos (m ³)	1,18E+08	8,22E+07	-30,21%
Porosidade aberta (%)	27,70	21,55	-22,20%
Volume total de poros (m ³)	2,19E-07	1,61E-07	-26,46%
Porosidade total (%)	28,90	23,69	-18,02%
Número de Euler	152864	433916	183,86%
Conectividade	261076	-14139	-105,42%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	6,10E-04	-4,00E-05	-106,56%

FONTE: O AUTOR (2017)

TABELA 21 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA

Propriedade	Exposta		Variação (%)
	Antes	Após	
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	3,47E-07	3,28E-07	-5,21%
Volume de rocha (m ³)	2,46E-07	2,52E-07	2,55%
Volume de rocha (%)	70,85	76,65	8,19%
Superfície de poros (m ²)	3,27E-04	3,17E-04	-3,19%
Superfície de rocha (m ²)	7,17E-03	4,67E-03	-34,80%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	29196	18563	-36,42%
Centroide X (m)	7,92E-03	7,25E-03	-8,48%
Centroide Y (m)	8,11E-03	7,32E-03	-9,80%
Centroide Z (m)	3,40E-02	3,45E-02	1,33%
Grau de anisotropia	0,1222	0,3246	165,60%
Autovalor 1	2,641	0,895	-66,13%
Autovalor 2	2,871	1,235	-56,97%
Autovalor 3	3,009	1,324	-55,99%
Número de poros fechados	149916	182176	21,52%
Volume de poros fechados (m ³)	3,63E-09	6,52E-09	79,57%
Superfície de poros fechados (m ²)	7,23E-04	1,14E-03	58,37%
Porosidade fechada (%)	1,46	2,52	73,22%
Volume de poros abertos (m ³)	5,47E+07	3,94E+07	-27,93%
Porosidade aberta (%)	28,11	21,37	-23,97%
Volume total de poros (m ³)	1,01E-07	7,67E-08	-24,07%
Porosidade total (%)	29,15	23,35	-19,89%
Número de Euler	21236	195231	819,34%
Conectividade	155340	998	-99,36%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	8,00E-04	1,00E-05	-98,75%

FONTE: O AUTOR (2017)

TABELA 22 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S1 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA

Propriedade	Não Exposta		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	4,10E-07	3,86E-07	-5,76%
Volume de rocha (m ³)	2,92E-07	2,94E-07	0,41%
Volume de rocha (%)	71,31	75,97	6,54%
Superfície de poros (m ²)	3,56E-04	3,42E-04	-3,72%
Superfície de rocha (m ²)	7,80E-03	5,15E-03	-34,00%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	26676	17536	-34,26%
Centroide X (m)	8,18E-03	7,55E-03	-7,76%
Centroide Y (m)	8,04E-03	7,28E-03	-9,41%
Centroide Z (m)	2,97E-02	3,03E-02	1,77%
Grau de anisotropia	0,1257	0,3098	146,53%
Autovalor 1	2,580	0,971	-62,35%
Autovalor 2	2,842	1,357	-52,25%
Autovalor 3	2,951	1,407	-52,30%
Número de poros fechados	203554	222612	9,36%
Volume de poros fechados (m ³)	5,24E-09	8,18E-09	56,25%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,03E-03	1,43E-03	39,47%
Porosidade fechada (%)	1,76	2,71	54,10%
Volume de poros abertos (m ³)	6,32E+07	4,76E+07	-24,69%
Porosidade aberta (%)	27,42	21,91	-20,09%
Volume total de poros (m ³)	1,18E-07	9,28E-08	-21,09%
Porosidade total (%)	28,69	24,03	-16,26%
Número de Euler	124509	254137	104,11%
Conectividade	111169	-12452	-111,20%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	4,80E-04	-6,00E-05	-112,50%

FONTE: O AUTOR (2017)

As TABELAS 23, 24 e 25 reúnem os resultados para a amostra rochosa total, suas frações exposta e não exposta respectivamente.

Uma grande variação na coordenada Y do centroide indica que a distribuição de massa sofreu alterações. Possivelmente devido a precipitação em poros menores e mais internos à amostra. As tendências são análogas entre o experimento S1 e S2, indicando que o incremento de pressão não gerou diferenças significativas nos mecanismos.

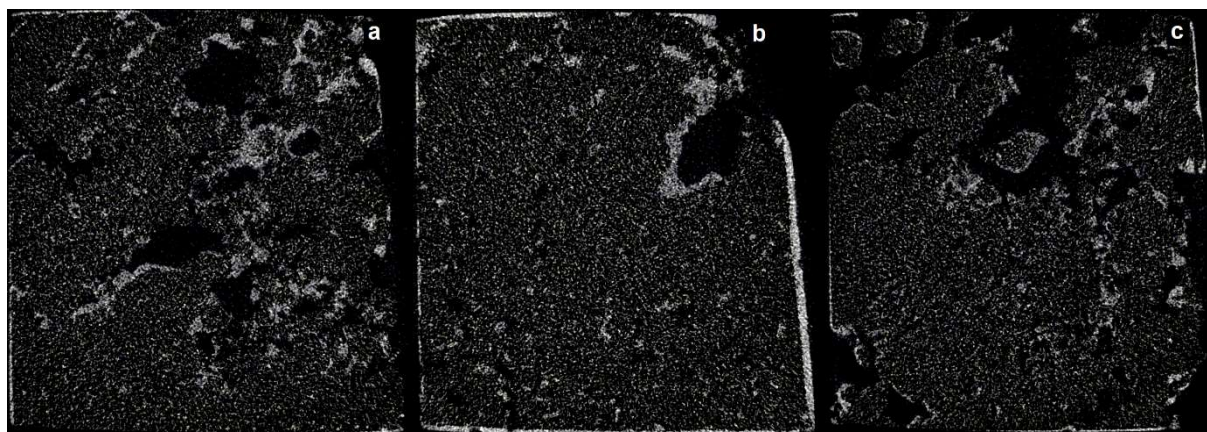


FIGURA 31 - FATIAS DO CENTRO DE MASSA DA AMOSTRA. BRANCO DEMONSTRA A ROCHA CONSUMIDA DURANTE O EXPERIMENTO S2. a) CENTRO DE MASSA DA ROCHA TODA. b) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO EXPOSTA. c) CENTRO DE MASSA DA FRAÇÃO NÃO EXPOSTA. FONTE: O AUTOR (2017).

TABELA 23 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA TODA A ROCHA

Propriedade	Total		Variação (%)
	Antes	Após	
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	8,87E-07	7,39E-07	-16,65%
Volume de rocha (m ³)	6,26E-07	5,38E-07	-14,15%
Volume de rocha (%)	70,60	72,72	3,00%
Superfície de poros (m ²)	5,66E-04	4,99E-04	-11,85%
Superfície de rocha (m ²)	1,54E-02	1,05E-02	-31,65%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	24637	19615	-20,38%
Centroide X (m)	7,28E-03	6,84E-03	-6,04%
Centroide Y (m)	8,07E-03	6,49E-03	-19,62%
Centroide Z (m)	2,01E-02	2,06E-02	2,58%
Grau de anisotropia	0,1462	0,3492	138,96%
Autovalor 1	3,786	2,056	-45,71%
Autovalor 2	4,325	3,081	-28,77%
Autovalor 3	4,435	3,159	-28,76%
Número de poros fechados	461473	361023	-21,77%
Volume de poros fechados (m ³)	1,17E-08	1,21E-08	3,81%
Superfície de poros fechados (m ²)	2,28E-03	2,15E-03	-5,58%
Porosidade fechada (%)	1,83	2,20	20,45%
Volume de poros abertos (m ³)	1,40E+08	1,07E+08	-23,89%
Porosidade aberta (%)	28,09	25,65	-8,68%
Volume total de poros (m ³)	2,61E-07	2,02E-07	-22,65%
Porosidade total (%)	29,40	27,28	-7,20%
Número de Euler	362824	348824	-3,86%
Conectividade	175212	43575	-75,13%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	3,50E-04	1,00E-04	-71,43%

FONTE: O AUTOR (2017)

A redução de porosidade foi de 7,20%, sendo que a porosidade aberta caiu 8,68% e porosidade fechada apresentou aumento de 20,45% partindo de 1,8292% e

adquirindo valor final de 2,2033% do volume total do VOI. Efeito decorrente do aumento no número de poros fechados. A conectividade reduziu-se em 75,13%. A Anisotropia teve grande aumento, demonstrando que os processos de dissolução e precipitação não foram uniformes na amostra.

TABELA 24 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA A FRAÇÃO EXPOSTA DA ROCHA

Propriedade	Exposta		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	3,72E-07	3,51E-07	-5,80%
Volume de rocha (m ³)	2,85E-07	2,78E-07	-2,69%
Volume de rocha (%)	76,63	79,16	3,30%
Superfície de poros (m ²)	3,46E-04	3,29E-04	-4,75%
Superfície de rocha (m ²)	7,22E-03	5,37E-03	-25,58%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	25323	19367	-23,52%
Centroide X (m)	7,37E-03	6,89E-03	-6,47%
Centroide Y (m)	8,11E-03	6,52E-03	-19,58%
Centroide Z (m)	2,26E-02	2,31E-02	2,08%
Grau de anisotropia	0,1153	0,3291	185,30%
Autovalor 1	1,813	0,898	-50,48%
Autovalor 2	2,000	1,301	-34,93%
Autovalor 3	2,050	1,339	-34,70%
Número de poros fechados	202214	189581	-6,25%
Volume de poros fechados (m ³)	5,21E-09	6,98E-09	34,14%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,01E-03	1,20E-03	18,92%
Porosidade fechada (%)	1,79	2,45	36,91%
Volume de poros abertos (m ³)	4,59E+07	3,71E+07	-19,19%
Porosidade aberta (%)	21,97	18,85	-14,22%
Volume total de poros (m ³)	8,70E-08	7,31E-08	-16,00%
Porosidade total (%)	23,37	20,84	-10,83%
Número de Euler	145604	192992	32,55%
Conectividade	81062	9403	-88,40%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	3,90E-04	5,00E-05	-87,18%

FONTE: O AUTOR (2017)

Destacam-se os valores de porosidade total e aberta que reduziram-se em 10,83% e 14,22% respectivamente. Já a porosidade fechada teve incremento de 36,91% valor muito expressivo. Isso conduziu a uma redução da conectividade.

O número de Euler tem valor inicial de 145604 e final de 192992 resultando em um aumento de 32,55%. Outra propriedade que apresentou aumento considerável foi o grau de anisotropia, sendo a variação percentual de 185,30%.

Percebe-se uma grande variação nas propriedades de escoamento da rocha. As mudanças calculadas conduzem a diminuição da permeabilidade da rocha.

TABELA 25 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO S2 PARA A FRAÇÃO NÃO EXPOSTA ROCHA

Propriedade	Não Exposta		
	Antes	Após	Variação (%)
Tamanho do pixel (m)	1,21E-05	1,21E-05	0,00%
Volume de poros (m ³)	5,15E-07	4,67E-07	-9,31%
Volume de rocha (m ³)	3,41E-07	3,17E-07	-7,14%
Volume de rocha (%)	66,23	67,82	2,39%
Superfície de poros (m ²)	4,10E-04	3,84E-04	-6,34%
Superfície de rocha (m ²)	8,34E-03	6,32E-03	-24,25%
Razão superfície de rocha / volume (m ⁻¹)	24456	19948	-18,43%
Centroide X (m)	7,20E-03	6,80E-03	-5,56%
Centroide Y (m)	8,05E-03	6,58E-03	-18,19%
Centroide Z (m)	1,80E-02	1,86E-02	3,48%
Grau de anisotropia	0,1206	0,3144	160,62%
Autovalor 1	2,646	1,537	-41,93%
Autovalor 2	2,906	2,172	-25,26%
Autovalor 3	3,009	2,241	-25,53%
Número de poros fechados	256615	206521	-19,52%
Volume de poros fechados (m ³)	6,13E-09	6,17E-09	0,66%
Superfície de poros fechados (m ²)	1,22E-03	1,13E-03	-7,40%
Porosidade fechada (%)	1,77	1,91	8,24%
Volume de poros abertos (m ³)	9,43E+07	8,10E+07	-14,08%
Porosidade aberta (%)	32,58	30,86	-5,27%
Volume total de poros (m ³)	1,74E-07	1,50E-07	-13,56%
Porosidade total (%)	33,77	32,18	-4,69%
Número de Euler	208645	188561	-9,63%
Conectividade	100359	40366	-59,78%
Densidade de conectividade (m ⁻³)	3,50E-04	1,50E-04	-57,14%

FONTE: O AUTOR (2017)

As análises do VOI delimitado dentro da fração de amostra protegida dentro do suporte apresentam alguns valores que se destacam. Dentre eles o número de Euler, que apresentou redução de 9,63%, comportamento oposto ao observado na fração exposta. A porosidade fechada cresceu 36,91% na fração exposta e 8,24% na fração não exposta. Isso indica que os poros fechados foram em sua maioria na região exposta da amostra.

Destacam-se os resultados para o número de Euler, pois a tendência de variação foi oposta para a fração de rocha exposta e protegida. Na rocha exposta esse coeficiente teve aumento de 32,55%, indicando redução na conectividade devido ao

fechamento de ramificações da rocha. Na rocha não exposta o número de Euler reduziu-se em -9,63%, indicando aumento no número de ramificações e conexões dos poros. Esse resultado pode ser creditado à menor precipitação de carbonatos, nessa região, durante o processo de despressurização.

A TABELA 26 apresenta os resultados para a amostra de rocha que foi utilizada no ensaio de compressão em CO₂. A massa inicial da amostra medida foi de 1,6331g e final de 1,6336g variação de 0,035%. Variação de massa dentro do erro da balança analítica.

TABELA 26 - RESULTADOS DE ANÁLISE POR MCT DO EXPERIMENTO DE COMPRESSÃO EM CO₂

Propriedade	Com ROI		
	Antes	Após	Variação (%)
Volume de poros (m³)	7,46E-07	6,39E-07	-14,39%
Volume de rocha (m³)	5,38E-07	4,78E-07	-11,31%
Volume de rocha (%)	72,16	74,76	3,61%
Superfície de poros (m²)	4,99E-04	4,54E-04	-8,98%
Superfície de rocha (m²)	1,30E-02	9,56E-03	-26,50%
Razão superfície de rocha / volume (m⁻¹)	2,41E+04	2,00E+04	-17,13%
Centroide X (m)	9,36E-03	7,10E-03	-24,15%
Centroide Y (m)	8,86E-03	7,14E-03	-19,36%
Centroide Z (m)	7,89E-03	8,35E-03	5,81%
Grau de anisotropia	0,1601	0,3550	121,73%
Autovalor 1	3,989	1,991	-50,10%
Autovalor 2	4,548	2,961	-34,90%
Autovalor 3	4,750	3,086	-35,02%
Número de poros fechados	409083	322844	-21,08%
Volume de poros fechados (m³)	1,020E-08	1,087E-08	6,61%
Superfície de poros fechados (m²)	1,987E-03	1,927E-03	-3,04%
Porosidade fechada (%)	1,86	2,23	19,75%
Volume de poros abertos (m³)	1,11E+08	8,45E+07	-23,89%
Porosidade aberta (%)	26,48	23,54	-11,09%
Volume total de poros (m³)	2,08E-07	1,61E-07	-22,39%
Porosidade total (%)	27,84	25,24	-9,35%
Número de Euler	376346	326544	-13,23%
Conectividade	104327	29616	-71,61%
Densidade de conectividade (m⁻³)	2,50E-04	8,00E-05	-68,00%

FONTE: O AUTOR (2017)

Confrontando os dados do experimento de compressão por CO₂ e os demais é possível perceber que realmente a rocha é afetada pelo efeito mecânico da pressão do gás. No entanto as variações observadas nos ensaios são muito mais relevantes que as dispostas na TABELA 26. Observou-se a redução de porosidade aberta e

aumento no Número de Euler, demonstrando que as ramificações dos poros foram pouco alteradas.

Em todos os ensaios, a amostra rochosa teve sua estrutura de poros alterada. Observou-se que quanto maior a concentração iônica do meio, maior será a precipitação em pequenos poros, aumentando a porosidade fechada.

A injeção de CO₂ em reservatório é eficiente na dissolução da rocha, porém, à longo prazo a conectividade dos poros pode ser reduzida drasticamente. O experimento que demonstrou as condições mais favoráveis à EOR, foi o 1A (sem agitação e com baixa concentração de íons). Pois, além de reduzir a massa da rocha, também aumentou a porosidade e conectividade dos poros.

5. CONCLUSÕES

Nos experimentos realizados sem agitação observou-se que a porosidade total da rocha sempre aumentou quando exposta às soluções carbonatadas. O maior incremento foi para o caso de solução salina carbonatada. Nesse caso, o incremento médio de porosidade foi de 7,96%, no caso da solução de água deionizada tipo 1 sem agitação o incremento médio de porosidade foi de 2,14%. Ainda nas reações sem agitação, também foi observado que a porosidade fechada teve um crescimento maior (55,23%) para a reação em meio de solução salina carbonatada, quando comparada a porosidade total. Contribuindo com este resultado também pode-se analisar o número de Euler, o qual teve um acréscimo de 161,94% o que indica que houve redução significativa de conectividade entre os poros ou que ocorreu fechamento de dutos que faziam ligação entre os poros.

Nos experimentos com agitação observou-se redução de porosidade em todos os experimentos independente do meio reacional utilizado. A redução média de porosidade para a água deionizada tipo 1 carbonatada foi de 22,62%, onde a porosidade fechada teve aumento de 51,48%. O número de Euler cresceu (321,48%) em todas as porções das rochas nos dois experimentos. A redução média de porosidade para a solução salina carbonatada foi de 12,61%, onde a porosidade fechada teve aumento de 42,72%. O número de Euler cresceu nas porções expostas das rochas nos dois experimentos e reduziu-se nas porções não expostas. Resultado que indica que a redução de conectividade foi mais expressiva na parte externa da amostra rochosa.

Tomando por base a massa de rocha nos experimentos desenvolvidos no trabalho pode-se dizer que no sistema sem agitação a redução foi de 4,90% em média e foi constante em todas as condições, indicando que o processo de dissolução sempre superou o processo de precipitação. Confirmando que a injeção de CO_2 favorece a dissolução da calcita. Já no sistema com agitação a redução de massa foi mais expressiva nas reações com solução salina carbonatada, a redução de massa foi de 2,79% em média. Nos experimentos que utilizaram água deionizada tipo 1 carbonatada como meio reacional a redução média de massa de amostra foi de 1,13%. Novamente os mecanismos de dissolução foram mais importantes que os de

precipitação, porém a variação de massa foi menos expressiva quando comparado aos experimentos sem agitação.

Levando em conta os resultados apresentados neste trabalho, pode-se afirmar que a injeção de CO₂ modifica consideravelmente o perfil de porosidade de rochas carbonáticas (calcita) e dependendo das condições pode-se levar a um comportamento indesejado ao processo de recuperação avançada de petróleo, principalmente pelo elevado número de poros fechados após as reações.

Estes fatos precisam ser melhor avaliados tendo em vista que a despressurização, necessária para a realização das análises, pode interferir na formação destes poros não conectados.

Deve-se ter em mente que a injeção de dióxido de carbono pode em algum momento abrir poros, efeito que melhora a recuperação de óleo, mas que em determinadas condições pode fechar poros prejudicando a extração do petróleo do reservatório.

Finalmente, em posse dos resultados dos dois casos, pode-se concluir que a agitação não favoreceu a dissolução, reduziu de forma significativa a porosidade e aumentou fortemente a porosidade fechada, logo essa condição favoreceu o processo de compartimentalização intra-rocha. Já os experimentos sem agitação e na presença de água deionizada indicaram aumento de porosidade, aumento de conectividade e consequente melhoria de permeabilidade da rocha.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em vista da relevância do assunto deste trabalho, das informações coletadas e o estado atual da área, sugere-se como próximos tópicos a serem abordados nessa linha pesquisa:

- Modelagem matemática e simulação do processo em batelada com e sem agitação;
- Obtenção de dados experimentais utilizando reator de escoamento contínuo;
- Modelagem matemática e simulação do reator de escoamento contínuo;
- Obtenção de dados experimentais utilizando diferentes tipos de rochas carbonáticas.

7. REFERÊNCIAS

ALBARÈDE, F. **Geochemistry: An Introduction**. 2nd Edition. Lyon: Cambridge University Press, 2009.

ALHANATI, L. S. Vaporização. Disponível em: <<http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/calor/mudancas-de-fase/vaporizacao/>>.

ANDREANI, M.; LUQUOT, L.; GOUZE, P.; et al. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 4, p. 1226–1231, 2009.

BARKER, T. Climate Change 2007: An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Change**, v. 446, n. November, p. 12–17, 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf>.

BEYDOUN, Z. R. Arabian plate oil and gas: Why so rich and so prolific? **Episodes**, v. 21, n. 2, p. 74–81, 1998. Disponível em: <<http://www.episodes.org/backissues/212/74-81%20Ziad%20R..pdf>>.

BLUNT, M.; FAYERS, F. J.; ORR, F. M. Carbon dioxide in enhanced oil recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 34, n. 9–11, p. 1197–1204, 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/019689049390069M>>. Acesso em: 25/4/2017.

BP. BP Statistical Review of World Energy - Full report. , , n. June, p. 1–48, 2016.

CARMAN, P. C. Fluid flow through granular beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, p. S32–S48, 1937. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876297800032>>.

DALLE CARBONARE, L.; GIANNINI, S. Bone microarchitecture as an important determinant of bone strength. **J Endocrinol Invest**, v. 27, n. 1, p. 99–105, 2004. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=15053252>.

DALLE CARBONARE, L.; VALENTI, M. T.; BERTOLDO, F.; et al. Bone microarchitecture evaluated by histomorphometry. **Micron**, v. 36, n. 7–8, p. 609–616, 2005.

DIÓGENES, A. Reconstrução tridimensional de meios porosos utilizando técnicas de simulated annealing. , p. 147, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/93183>>.

DUPRAZ, C.; REID, R. P.; BRAISSANT, O.; et al. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, v. 96, n. 3, p. 141–162, 2009. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005>>.

ESTRELLA, G. Pre-salt production development in Brazil. **Firstmagazine**, p. 4, 2011. Disponível em: <<http://www.firstmagazine.com/downloads/specialist/publications>>.

FELDKAMP, L. A.; DAVIS, L. C.; KRESS, J. W. Practical cone-beam algorithm.

Journal of the Optical Society of America A, v. 1, n. 6, p. 612, 1984. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josaa-1-6-612>>.

FORMIGLI, J. M.; CAPELEIRO PINTO, A. C.; ALMEIDA, A. S. SS: Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead. Offshore Technology Conference. **Anais...**, 2009. Offshore Technology Conference. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/19953-MS>>.

FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. Optimum Conditions for Wormhole Formation in Carbonate Porous Media: Influence of Transport and Reaction. **SPE Journal**, v. 4, n. 3, p. 196–205, 1999. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/56995-PA>>.

FREDD, C. N.; MILLER, M. J. Validation of Carbonate Matrix Stimulation Models. SPE International Symposium on Formation Damage Control. **Anais...**, 2000. Society of Petroleum Engineers. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/58713-MS>>.

GEIGER, S.; ROBERTS, S.; MATTHÄI, S. K.; ZOPPOU, C.; BURRI, A. Combining finite element and finite volume methods for efficient multiphase flow simulations in highly heterogeneous and structurally complex geologic media. **Geofluids**, v. 4, n. 4, p. 284–299, 2004.

GOLDSTEIN, S. A.; GOULET, R.; MCCUBBREY, D. Measurement and significance of three-dimensional architecture to the mechanical integrity of trabecular bone. **Calcified Tissue International**, v. 53, n. 1 Supplement, 1993.

GOMES, C. DE B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas a geologia**. 1º ed. São Paulo: Edgard Blücher e Próminério., 1984.

GONZÁLEZ-NICOLÁS, A.; CODY, B.; BAÙ, D. **Numerical simulation of CO2 injection into deep saline aquifers**. 2011.

GUO, L.; RIDING, R. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. **Sedimentology**, v. 45, n. 1, p. 163–180, 1998.

HOLLOWAY, S. Underground sequestration of carbon dioxide—a viable greenhouse gas mitigation option. **Energy**, v. 30, n. 11–12, p. 2318–2333, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544204003883>>.

HUQ, F.; HADERLEIN, S. B.; CIRPKA, O. A.; et al. Flow-through experiments on water-rock interactions in a sandstone caused by CO₂ injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions. **Applied Geochemistry**, v. 58, p. 136–146, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.006>>.

JAMES, D. SELLEY, R. C. 1998. Elements of Petroleum Geology, 2nd ed. xvi + 470 pp. San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press. Price £39.95 (hard covers). ISBN 0 12 636370 6. **Geological Magazine**, v. 136, n. 3, p. S0016756899362646, 1999. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0016756899362646>.

JIANG, X. A review of physical modelling and numerical simulation of long-term geological storage of CO₂. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3557–3566, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261911002959>>.

JUANES, R.; CLASS, H. Special issue on computational methods in geologic CO₂ sequestration. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 353–355, 2013.

KIEFFER, B.; JOVÉ, C. F.; OELKERS, E. H.; SCHOTT, J. An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 21, p. 3525–3534, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670379900191X>>.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1º ed. São Paulo: Livros Téc. e Cient. Editora, 2007.

LAMY-CHAPPUIS, B.; ANGUS, D.; FISHER, Q.; GRATTONI, C.; YARDLEY, B. W. D. Rapid porosity and permeability changes of calcareous sandstone due to CO₂ - enriched brine injection. **Geophysical Research Letters**, v. 41, n. 2, p. 399–406, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/2013GL058534>>.

LINDSTRÖM, O. Physico-Chemical Aspects of Chemically Active Ultrasonic Cavitation in Aqueous Solutions. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 27, n. 4, p. 654–671, 1955. Disponível em: <<http://asa.scitation.org/doi/10.1121/1.1907987>>.

LUQUOT, L.; GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1–2, p. 148–159, 2009. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.028>>.

LUZ JR., L. F. DE L. Injeção de CO₂ supercrítico + água em rochas carbonáticas – estudo do escoamento em meios porosos com reação química. , 2013. Edimburgo.

MACHADO, A. V. L. **Simulação numérica do escoamento de solução salina com co₂ dissolvido em rochas carbonáticas**, 2015. Fedral University of Parana - Brazil. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/41397/R-D-ALEXVINICIUSLOPESMACHADO.pdf?sequence=2&isAllowed=y>>.

MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; DE ALMEIDA, A. S.; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3394–3398, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211004590>>.

MICKLER, P. J.; YANG, C.; LU, J.; LANKFORD, K. D. Laboratory batch experiments and geochemical modeling of water rock super critical CO₂ Reactions in Gulf of Mexico Miocene rocks: Implications for future CCS projects. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5512–5521, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.584>>.

MOSTAGHIMI, P. Transport Phenomena Modelled on Pore-Space Images. **PhD thesis, Imperial College London**, 2012. Disponível em: <<https://workspace.imperial.ac.uk/earthscienceandengineering/Public/external/Research/PERM/PeymanMostaghimiPhDthesis.pdf>>.

NA, J.; XU, T.; YUAN, Y.; et al. An Integrated Study of Fluid-Rock Interaction in a CO₂-based Enhanced Geothermal System: a Case Study of Songliao Basin, China. **Applied Geochemistry**, v. 59, p. 166–177, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329271500102X>>.

ODGAARD, A.; KABEL, J.; VAN RIETBERGEN, B.; DALSTRA, M.; HUISKES, R. Fabric and elastic principal directions of cancellous bone are closely related. **Journal of Biomechanics**, v. 30, n. 5, p. 487–495, 1997.

OSTE, J. T. F. **Químioestratigrafia e ambiente deposicional de travertinos: Estudo de caso da bacia de denizli, turquia**. Curitiba Brazil, 2014.

OTT, H.; DE KLOE, K.; VAN BAKEL, M.; et al. Core-flood experiment for transport of reactive fluids in rocks. **Review of Scientific Instruments**, v. 83, n. 8, 2012.

ROCKETT, G. C.; MACHADO, C. X.; KETZER, J. M. M.; CENTENO, C. I. The CARBMAP project: Matching CO₂ sources and geological sinks in Brazil using geographic information system. **Energy Procedia**, v. 4, n. December, p. 2764–2771, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211003766>>.

RUBIN, E.; MEYER, L.; CONINCK, H. DE. **Carbon Dioxide Capture**. Cambridge UK, 2005.

SMITH, M. M.; SHOLOKHOVA, Y.; HAO, Y.; CARROLL, S. A. CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part I: Characterization and experiments. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 370–387, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.09.008>>.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING, J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 16, p. 3015–3031, 2003.

TECHNOLOGY, P.-P. G. Geologia do Petróleo. , p. 24, 2012. Disponível em: <https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf>.

WANG, X.; ALVARADO, V.; SWOBODA-COLBERG, N.; KASZUBA, J. P. Reactivity of dolomite in water-saturated supercritical carbon dioxide: Significance for carbon capture and storage and for enhanced oil and gas recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 564–573, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.07.024>>.

WHITEHOUSE, W. J.; DYSON, E. D. Scanning electron microscope studies of trabecular bone in the proximal end of the human femur. **Journal of anatomy**, v. 118, n. Pt 3, p. 417–44, 1974. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1231543&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.

APÊNDICE I – REATOR DE LEITO ROCHOSO REATIVO

Para essa etapa experimental foi projetado um reator tubular de leito fixo. Esse reator foi usinado em aço AISI 316 e conta com sistema de medição e controle de temperatura via banho térmico e medidores de pressão antes e após o equipamento. O desenho do mesmo priorizou otimizar a distribuição do fluido injetado na amostra rochosa e evitar fluxos preferenciais. O equipamento permite a utilização de amostras de rochas de duas dimensões, sendo sempre em formato de paralelepípedos de 15 x 15 x 30 mm e 27 x 27 x 76 mm.

O equipamento apresenta dois pontos de amostragens, que estão localizados antes da bomba de injeção no reator e na descarga do mesmo, após despressurização por uma associação de duas válvulas do tipo agulha. Na FIGURA 32 é apresentado um esquema com a configuração do reator.

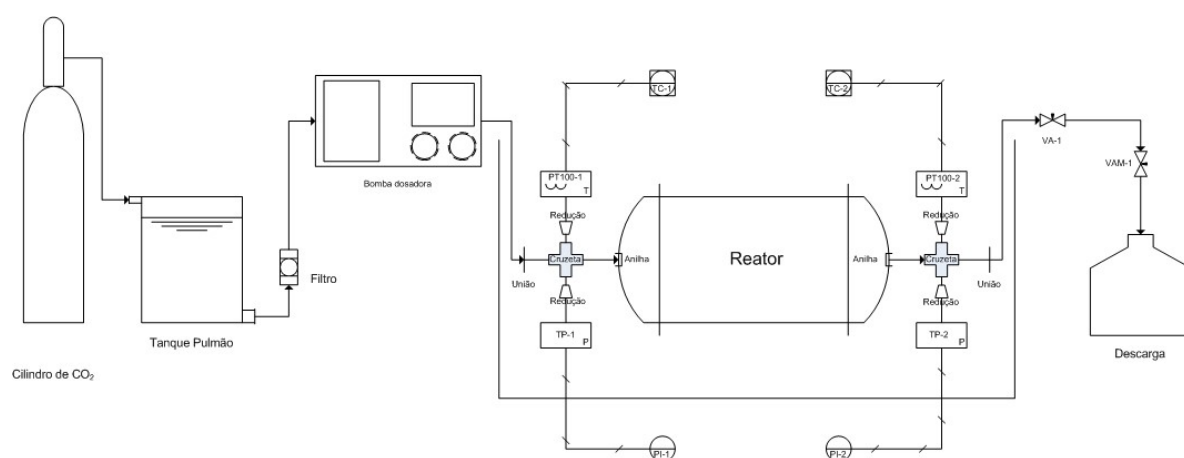


FIGURA 32 - DIAGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO REATOR CONTÍNUO. FONTE: O AUTOR (2016)

A FIGURA 33 mostra o desenho mecânico do corpo do reator e corte transversal.

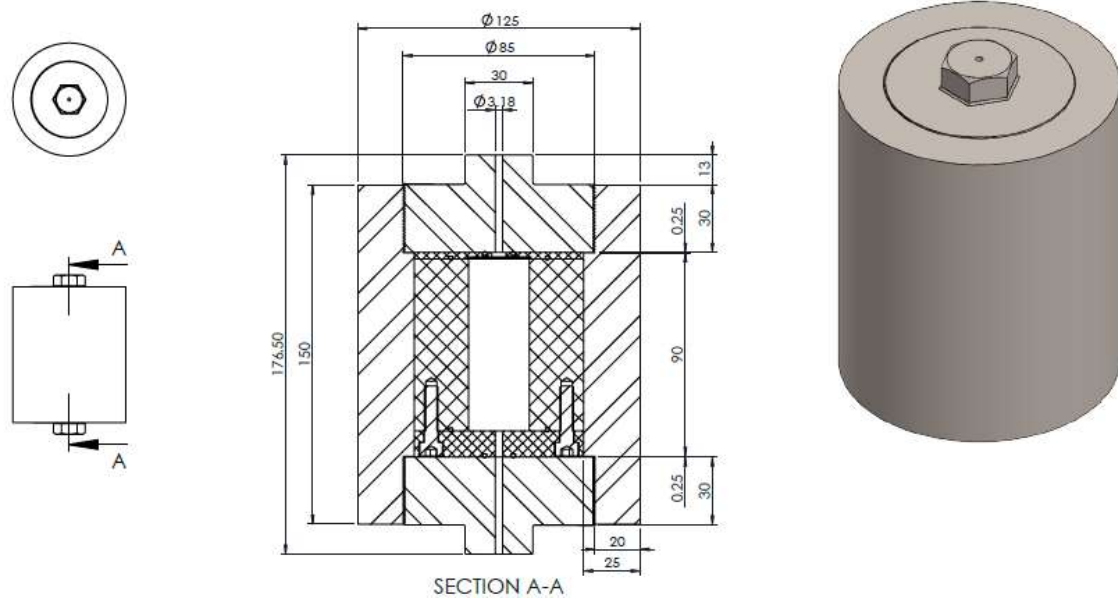


FIGURA 33 - DESENHO MECÂNICO DO CORPO DO REATOR E CORTE LOGITUDINAL DO PORTA AMOSTRA. FONTE: MASTERBIOGAS (2016)

Devido ao prazo de projeto, construção e comissionamento do equipamento não foi possível realizar os experimentos com escoamento contínuo nesse trabalho. Entretanto o equipamento poderá ser utilizado em estudos posteriores.

APÊNDICE II – COMPARATIVO ANÁLISES DE MCT EM MÉDIA E ALTA RESOLUÇÃO

Na etapa de concepção do trabalho foi determinada que as aquisições de imagens via MCT seria em resolução máxima, pixel de 5 micrometros. Porém o tempo de escaneamento era superior 6 horas, o que é indesejável ao equipamento.

Visando reduzir o desgaste do equipamento e custos do projeto foi estudada a viabilidade de utilização da resolução média, pixel de 10 micrometros. Para avaliar se essa metodologia seria eficiente foram feitas 3 análises nas duas resoluções e posteriormente comparadas. A seguir as tabelas com os resultados de ambas as resoluções.

Alta				
Propriedade	Microtomografia de raio-X			Unidades
	1	2	3	
Número de fatias	2401	2401	2331	
Tamanho do pixel	5,0287	5,0287	5,0922	µm
Volume de poros	0,7725	0,7473	0,7108	cm ³
Volume de rocha	0,5827	0,5576	0,5354	cm ³
Porcentagem de volume de rocha	75,4296	74,6251	75,3235	%
Superfície de poros	5,2550	5,1055	5,0819	cm ²
Superfície de rocha	96,4406	95,7223	75,2452	cm ²
Razão de superfície de rocha / volume	165,5096	171,6544	140,5477	cm ⁻¹
Centroide (x)	-0,4295	-0,7892	-1,0479	mm
Centroide (y)	-0,6550	-0,9492	-1,4904	mm
Centroide (z)	0,7353	1,0397	1,2223	mm
Grau de anisotropia	1,2981	1,3189	1,2890	
Autovalor 1	0,3385	0,3183	0,2559	
Autovalor 2	0,4122	0,3913	0,3037	
Autovalor 3	0,4394	0,4198	0,3299	
Número de objetos	70330	58981	461649	
Número de poros fechados	5,1508E+06	4,9448E+06	4,9608E+06	
Volume de poros fechados	0,0161	0,0155	0,0120	cm ³
Superfície de poros fechados	57,0113	55,0036	45,0830	cm ²
Porosidade fechada (%)	2,6849	2,7096	2,1916	%
Volume de poros abertos	0,1737	0,1741	0,1634	cm ³
Porosidade aberta	22,4894	23,2966	22,9887	%
Volume total de poros	0,1898	0,1896	0,1754	cm ³
Porosidade total	24,5705	25,3749	24,6765	%
Número de Euler	6,0830E+06	5,8107E+06	6,0330E+06	
Conectividade	-8,6189E+05	-8,0699E+05	-6,1059E+05	
Densidade de conectividade	-1,1009E+06	-1,1009E+06	-8,3305E+05	cm ⁻³

FONTE: O AUTOR (2016)

Média				
Propriedade	Microtomografia de raio-X			Unidades
	1	2	3	
Número de fatias	1222	1185	1181	
Tamanho do pixel	10,0595	10,0595	10,1844	µm
Volume de poros	0,7853	0,7410	0,7196	cm³
Volume de rocha	0,6073	0,5685	0,5426	cm³
Porcentagem de volume de rocha	77,3267	76,7274	75,4115	%
Superfície de poros	5,3190	5,0879	5,1347	cm²
Superfície de rocha	29,3630	26,7034	32,9567	cm²
Razão de superfície de rocha / volume	48,3525	46,9708	60,7299	cm⁻¹
Centroide (x)	10,2576	10,1681	10,4411	mm
Centroide (y)	10,0064	10,0163	9,9239	mm
Centroide (z)	6,5311	6,3973	6,6880	mm
Grau de anisotropia	1,1429	1,1250	1,1485	
Autovalor 1	0,0287	0,0280	0,0478	
Autovalor 2	0,0310	0,0298	0,0515	
Autovalor 3	0,0328	0,0315	0,0549	
Número de objetos	1872	1499	3321	
Número de poros fechados	3,0447E+05	2,6261E+05	4,2200E+05	
Volume de poros fechados	0,0062	0,0055	0,0073	cm³
Superfície de poros fechados	9,5638	8,2708	12,9742	cm²
Porosidade fechada (%)	1,0080	0,9499	1,3201	%
Volume de poros abertos	0,1719	0,1670	0,1697	cm³
Porosidade aberta	21,8859	22,5368	23,5797	%
Volume total de poros	0,1781	0,1724	0,1769	cm³
Porosidade total	22,6733	23,2726	24,5885	%
Número de Euler	3,5002E+05	2,9992E+05	5,0133E+05	
Conectividade	-4,3677E+04	-3,5806E+04	-7,6014E+04	
Densidade de conectividade	-5,8942E+04	-4,9119E+04	-1,0413E+05	cm⁻³

FONTE: O AUTOR (2016)

Em posse dos resultados foi feita uma terceira tabela, na qual são comparados os valores obtidos do tratamento de imagem para cada uma das análises. Os valores utilizados como referência foram os obtidos na alta resolução. A variação calculada foi absoluta para o número de fatias e tamanho do pixel. Já para os demais itens a variação calculada foi relativa e disposta na forma de porcentagem.

Varição utilizando alta resolução como valor inicial			
Propriedade	Microtomografia de raio-X		
	1	2	3
Número de fatias	-1179	-1216	-1150
Tamanho do pixel	5,03074	5,03074	5,09222
Volume de poros	1,66%	-0,84%	1,24%
Volume de rocha	4,21%	1,96%	1,36%
Porcentagem de volume de rocha	2,52%	2,82%	0,12%
Superfície de poros	1,22%	-0,35%	1,04%
Superfície de rocha	-69,55%	-72,10%	-56,20%
Razão de superfície de rocha / volume	-70,79%	-72,64%	-56,79%
Centroide (x)	2488,39%	1388,34%	1096,38%
Centroide (y)	1627,79%	1155,26%	765,84%
Centroide (z)	788,17%	515,33%	447,17%
Grau de anisotropia	-11,96%	-14,70%	-10,90%
Autovalor 1	-91,53%	-91,22%	-81,32%
Autovalor 2	-92,48%	-92,38%	-83,05%
Autovalor 3	-92,54%	-92,51%	-83,36%
Número de objetos	-97,34%	-97,46%	-99,28%
Número de poros fechados	-94,09%	-94,69%	-91,49%
Volume de poros fechados	-61,54%	-64,89%	-39,49%
Superfície de poros fechados	-83,22%	-84,96%	-71,22%
Porosidade fechada (%)	-62,46%	-64,94%	-39,77%
Volume de poros abertos	-1,07%	-4,07%	3,84%
Porosidade aberta	-2,68%	-3,26%	2,57%
Volume total de poros	-6,19%	-9,05%	0,88%
Porosidade total	-7,72%	-8,28%	-0,36%
Número de Euler	-94,25%	-94,84%	-91,69%
Conectividade	94,93%	95,56%	87,55%
Densidade de conectividade	94,65%	95,54%	87,50%

FONTE: O AUTOR (2016)

Observou-se que na resolução mais alta foram encontrados maior número de objetos, microporosidade. No entanto a variação nos resultados de porosidade, volume de poros e superfície de poros sempre foram inferiores a 10%, mostrando que os resultados de média podiam indicar a tendência da reação de maneira satisfatória. Reforçando que as análises são sempre comparativas em relação ao estado inicial, pode-se afirmar que as análises em resolução média são suficientes para avaliar a morfologia da rocha e sua modificação devido às reações que foi submetida.